

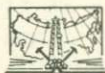
Т. К. ФЕДОРОВА

**ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ  
В ПОДЗЕМНЫХ  
ВОДАХ**

A decorative white wavy line with a central dip, resembling a stylized wave or a cross-section of a water table, runs horizontally across the middle of the cover.

Т. К. ФЕДОРОВА

**ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ  
В ПОДЗЕМНЫХ  
ВОДАХ**



МОСКВА „НЕДРА“ 1985



466X

Федорова Т. К. Физико-химические процессы в подземных водах.— М.: Недра, 1985.— 181 с., ил.

Показаны физико-химические процессы при взаимодействии подземных вод с осадочными породами. Рассмотрено изменение естественной обстановки в водоносном горизонте под влиянием различных видов антропогенного вмешательства. Описаны факторы и процессы формирования состава подземных вод. Выяснены изменения химического состава и растворяющей способности подземных вод по отношению к карбонатным, сульфатным и алюмосиликатным горным породам при нарушении естественных условий в результате эксплуатации подземных вод, орошения, подтопления, осушения, загрязнения сточными водами. Показана зависимость между составом вод и снижением производительности водопонижительных скважин. Даны рекомендации по охране и предупреждению загрязнения подземных вод.

Для гидрогеологов, гидрохимиков, изучающих вопросы формирования состава природных вод и влияние на них антропогенных факторов.

Табл. 76, ил. 46, список лит.— 49 назв.

Рецензент: В. В. Красинцева, д-р геол.-минер. наук (Институт водных проблем АН СССР)

## ВВЕДЕНИЕ

Проблемы формирования и изменения состава подземных вод привлекают все большее внимание. В настоящее время, когда интенсивность воздействия на природную среду непрерывно увеличивается, нерациональное расходование природных вод и ухудшение их качества могут привести к необратимым последствиям. В связи с этим изучение процессов образования химического состава подземных вод под влиянием сочетания различных естественных и искусственных факторов и источников становится все более актуальным.

Химический состав природных подземных вод является отражением естественноисторических условий, предопределяющих комплекс процессов, происходящих в атмосфере, на поверхности земли и в подземной гидросфере.

Влияние природных условий на формирование состава подземных вод установлено очень давно и показано в работах В. С. Ильина, Ф. П. Саваренского, Г. Н. Каменского, Н. К. Игнатовича, О. К. Ланге, Б. Л. Личкова, В. И. Духаниной, И. В. Гармонова и др. На основании зависимости между естественноисторическими условиями (факторами) и закономерными изменениями состава подземных вод, происходящими как в горизонтальном, так и вертикальном направлениях, была установлена их гидрохимическая зональность.

Систематизация факторов формирования химического состава подземных вод выполнена А. Е. Ходьковым, Г. Ю. Валуконисом, А. М. Овчинниковым, Е. В. Посоховым, К. Е. Питьевой и Е. В. Пинкером. Факторы подразделяются по генезису (естественные, искусственные), степени воздействия (главные, второстепенные) и характеру проявления (прямые, косвенные) [26, 32]. Выделение по двум последним признакам, видимо, не является достаточно обоснованным, так как проявления факторов тесно взаимосвязаны на определенной стадии геологической истории региона и с изменением интенсивности их воздействия во времени и пространстве.

Современный химический состав подземных вод сформировался (и продолжает формироваться) под воздействием многочисленных разнообразных условий, тесно связан с историей геологического развития Земли и особенностей ее хозяйственного освоения и использования. В отдельных районах под влиянием последних сформировались локально распространенные подземные воды, состав которых практически полностью обусловлен искусственными причинами. В связи с этим выделение Е. В. Посоховым двух генетических групп факторов или причин дает возможность более целе-

направленно выявлять условия и особенности образования вод того или иного состава.

Рассмотрение среди факторов таких процессов формирования состава вод, как диффузия, экзогенное минералообразование, магматические процессы, осмос, внутривидовое испарение, катионный обмен [32], обусловлено сложностью подразделения факторов и процессов.

## **ЕСТЕСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Основными природными факторами являются физико-географические, геологические, гидрогеологические и биологические. В работах [31, 32] дана их детальная характеристика, поэтому в настоящей работе будут приведены только некоторые сведения.

Одним из важнейших условий формирования состава подземных вод является климат. Количество, состав и режим выпадения атмосферных осадков в течение года влияют на химический состав не только грунтовых вод, но и на воды более глубоко залегающих водоносных горизонтов. Доля атмосферных осадков, идущая на пополнение подземных вод, во многом определяется температурой воздуха и величиной испарения.

Снижение температуры воздуха зимой сопровождается промерзанием почвы и изменением условий питания подземных вод. Повышение температуры весной сопровождается таянием снежного покрова и интенсивной инфильтрацией талых вод, наблюдается снижение минерализации подземных вод и увеличение содержания гидрокарбоната. В зимние месяцы во многих районах установлено повышение минерализации и изменение состава грунтовых вод, обусловленное отсутствием пополнения горизонта за счет атмосферных осадков. Такая связь между промерзанием почвы и верхней части пород зоны аэрации и увеличением минерализации и изменением состава (в основном за счет снижения содержания гидрокарбонатов и увеличения сульфатов) напорных межпластовых вод наблюдалась в пределах одной из предгорных впадин. Сопоставление режимов уровня и химического состава грунтовых вод с характером выпадения атмосферных осадков показало, что осадки зимнего периода являются наиболее эффективными: как правило, весной под влиянием инфильтрации талых вод происходит повышение уровня и снижение минерализации грунтовых вод. Климат не только определяет пополнение водоносных горизонтов за счет атмосферных осадков, но и интенсивность преобразования горных пород (выветривание). Так, в основу генетической классификации кор выветривания положен ландшафтно-климатический фактор, определяющий тип водного режима, величину среднегодового количества осадков и температуру воздуха [41]. В коре выветривания непременным участником реакций взаимодействия с породами является вода, с движением которой происходит привнос реагентов и удаление продуктов реакций. Скорость движения воды

в породах зоны аэрации и зоны насыщения обуславливает состав и концентрацию растворенных компонентов в воде и химические изменения пород при их выветривании. Следовательно, интенсивность водообмена является ведущим фактором преобразования химического состава подземных вод и горных пород. Влияние гидрологического фактора на подземные воды зависит от особенностей гидрографической сети: наличие густой, глубоковрезанной сети способствует дренированию водоносных горизонтов грунтовых и напорных вод. В периоды паводков речные воды пополняют горизонты подземных вод в прибрежной зоне, снижая их минерализацию и изменяя состав. Подземные и поверхностные воды представляют единую гидравлически связанную систему, и нарушение равновесия в одной ее части отражается на состоянии другой.

Рельеф имеет определяющее значение в формировании поверхностного стока и оказывает большое влияние на водообмен. Зависимость между рельефом, с одной стороны, соотношением пьезометрических уровней и составом подземных вод, с другой, установлена А. И. Силиным-Бекчуриным. В пределах возвышенностей и водораздельных пространств снижение напоров в этажнорасположенных водоносных горизонтах происходит в нисходящем направлении. В этих районах развиты пресные гидрокарбонатные кальциевые воды. В долинах рек и на прилегающих к ним участках или в других отрицательных формах рельефа гидродинамическое давление возрастает от верхних горизонтов к нижним. В артезианских бассейнах платформенного типа на повышенных участках рельефа происходит пополнение ресурсов подземных вод, а пониженные участки являются зонами дренирования. В пределах долин напорные воды имеют повышенную минерализацию и сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый\* состав. Кроме того, в крупных очагах разгрузки природных напорных вод часто формируются гидрохимические аномалии, т. е. под долинами рек образуются «купола» соленых вод и рассолов хлоридного натриевого состава.

В ряде районов установлено определяющее влияние тектонического фактора на состав грунтовых вод. Так, причиной образования контрастных природных ландшафтов горных областей и низменных равнин Туркмении и Казахстана явились тектонические движения неоген-четвертичного времени, в течение которого произошли значительные поднятия горных хребтов и интенсивные прогибания низменных областей. Эти большие структурные перестройки привели к заложению и развитию гидрографической сети.

Наличие прогибов способствовало длительному накоплению осадков рек, приведшему к образованию аллювиальных песчаных равнин во внутренних частях Туркмении и Казахстана. Последующие изменения структурного плана сопровождались изменением положения базисов эрозии и перемещением речных русел.

---

\* Название состава дано в порядке увеличения эквивалентного содержания компонентов, превышающего 25 %.

Формирование пресных грунтовых вод, залегающих в виде линз среди соленых грунтовых вод во внутренних частях песчаных пустынь, обусловлено деятельностью рек высокогорных областей. Воды и водовмещающие породы этих линз являются производными горных массивов Памира и Тянь-Шаня, сформировались за счет поверхностных вод регионального стока и являются аллохтонными образованиями высокогорной гумидной зоны. Соленые грунтовые воды, окружающие и подстилающие линзы пресных вод, являются местными, автохтонными, природными фоновыми водами, в которые вторглись реки, принесшие толщу промытых аллювиальных осадков и пресные воды [39].

Геологическое строение, условия залегания, генезис, минеральный состав и органическое вещество пород оказывают большое влияние на формирование состава подземных вод.

Одним из важнейших факторов формирования состава вод является динамический режим водоносных горизонтов, их взаимодействие и связь с водами земной поверхности. Минеральный состав горных пород зависит от условий водообмена и термодинамики.

Интенсивность водообмена в коре выветривания является одним из ведущих факторов химического преобразования пород и водных растворов [18]. Высокая скорость фильтрации воды и интенсивный дренаж обуславливают кратковременность контакта растворов с породами, и концентрации растворенных компонентов будут низкими. При застойном гидродинамическом режиме в зоне выветривания формируются водные растворы с высоким содержанием компонентов [12].

Влияние биологического фактора выражается в изменении состава вод и пород под воздействием жизнедеятельности бактерий и продуктов преобразования органического вещества. Органическое вещество в том или ином количестве присутствует во всех типах осадочных пород. Основными элементами, входящими в состав органического вещества, являются углерод, водород, кислород и азот. Большая часть органического вещества находится в породах в рассеянном виде. Наиболее высокое его содержание приурочено к почвенному слою и тесно связано с растительным покровом. Органические кислоты ускоряют процесс разрушения пород [21]. Образующаяся в результате окисления органического вещества биогенная углекислота растворяется в подземных водах, вступает в реакции с минеральными компонентами пород и является одним из агрессивных агентов их растворения [4].

Формирование состава подземных вод зависит от свойств химических элементов и их соединений (подвижности, способности вступать в реакции, величины растворимости, форм миграции и др.). Оценка миграционных форм элементов имеет большое значение при изучении состояний равновесия между подземными водами и горными породами. Использование в расчетах аналитически определенных концентраций элементов приводит к неправильной оценке состояния равновесий. Это обусловлено тем, что

в подземных водах элементы находятся не только в виде простых диссоциированных ионов, но и в виде комплексных соединений. Выделение последних из общей суммарной (аналитической) концентрации элементов производится посредством расчетов миграционных форм элементов, выполняемых на ЭВМ по программам, составленным на основании данных экспериментальных и теоретических исследований [14].

Формирование состава подземных вод тесно связано с преобразованием горных пород и выносом из них растворенных компонентов [42, 43].

Проявление, действие всех вышеперечисленных факторов не является постоянным. Им присущи динамичность, изменение во времени и пространстве, обусловленные физико-географической обстановкой и историей геологического развития. При этом необходимо рассматривать и учитывать их изменения не только в пределах района исследований, но и на соседних или удаленных территориях, которые на более ранних стадиях геологической истории могли являться областями питания или дренирования подземных вод. Тщательное изучение природных условий в их историческом развитии способствует выявлению причин, обусловивших образование подземных вод в пределах исследуемого района.

### **ИСКУССТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Искусственные воздействия на природную среду связаны с историей развития человеческого общества. Растительный покров был тем компонентом природы, который первым испытал влияние человека: леса начали уничтожать (выжигать) еще на заре становления земледелия. Наиболее распространенными явились изменения в атмосфере: общее потепление климата и загрязнение воздуха. Нарушения отдельных природных факторов имеют региональный или локальный характер.

Гидрографическая сеть многих районов преобразована с появлением водохранилищ, каналов, заключением водотоков в трубопроводы. Часть рек, озер, болот и других естественных понижений рельефа использована для сброса и накопления сточных вод. Кроме того, на поверхности земли устраиваются котлованы, отгораживаются дамбами участки для золоотвалов, шламонакопителей и т. д.

Искусственная сеть для транзита поверхностных вод создается при развитии сельскохозяйственного производства в районах недостаточного увлажнения. Проведение мелиоративных мероприятий сопровождается существенным изменением условий питания и дренирования грунтовых вод и вызывает коренные изменения в их составе.

Изменения гидрографической сети приводят к нарушению естественных условий стока поверхностных вод. На участках засыпки речных долин часть поверхностного стока уходит в подземный,

что влечет за собой изменение состава грунтовых вод. Сброс поверхностных вод искусственного происхождения (сточные воды различного состава) в депрессионные формы на поверхности земли может оказывать прямое воздействие на состав подземных вод.

Изменения рельефа при проведении строительства (нивелирование поверхности посредством срезов возвышенностей, отсыпок в эрозионные и другие понижения), сельскохозяйственных работ (распашка, террасирование крутых склонов), горно-добывающих работ (рытье котлованов, траншей, карьеров, устройство отвалов вскрышных и отработанных пород) оказывают косвенное влияние на состав подземных вод. В результате выравнивания рельефа происходит уменьшение уклонов поверхности земли, что приводит к нарушению природных условий формирования поверхностного стока, способствует увеличению инфильтрации вод атмосферных осадков и подземного стока.

Хозяйственная деятельность человека вызывает изменения в стоке растворенных веществ и интенсивности механической денудации. В районах развития сельского хозяйства, горно-химических и обогатительных комбинатов наблюдается значительное увеличение твердых продуктов механического смыва и возрастание количества растворенных веществ, имеющих различный состав, обусловленный особенностями техногенного воздействия.

Нарушение природных процессов переноса твердых и растворенных веществ может привести к существенному изменению природных условий. Особенно это касается сброса жидких или растворимых продуктов, которые могут вызвать загрязнение природной среды в значительных размерах [33].

В нарушенных условиях в формировании состава подземных вод могут принимать участие воды, поступающие в результате фильтрации из водохранилищ, просачивания вод из оросительных и судоходных каналов, не имеющих противофильтрационной защиты. В пределах массивов орошения в грунтовый водоносный горизонт поступают оросительные воды, а также избыточные сбросные и промывные воды.

Оросительные воды содержат растворенные соли, состав и количество которых зависит от источника воды, используемой для орошения. Источником поливной воды служат природные и сточные воды. Если для орошения используется дождевая вода, то с ней поступает очень незначительное количество растворенных солей, содержание которых в основном обусловлено расстоянием от моря, близостью и размером площади, подверженной эоловому выдуванию, удаленностью от промышленных районов.

Орошение почв грунтовыми и напорными водами повышенной минерализации, а также морскими водами вызывает значительные изменения состава грунтовых вод орошаемых площадей или соседних районов.

В целом ряде районов для орошения используются сточные воды, состав которых изменяется в зависимости от географического положения, состояния городского хозяйства и т. д. Обычно сточ-

ные воды являются смесью бытовых и промышленных жидких стоков и содержат как органические, так и минеральные вещества. В ряде случаев они могут содержать и вредные примеси, которые требуют специальных методов очистки. Такие воды, используемые для орошения, могут явиться источником значительного поступления растворенных солей в грунтовый водоносный горизонт.

Для культивирования отдельных наиболее ценных культур (хлопчатник, сахарная свекла, рис) часто при орошении используются возвратные воды, которые являются ирригационной составляющей поверхностного и грунтового стоков, поступающих с массивов орошаемых земель в водоприемник. Минерализация этих вод достигает 2,5—4,8 г/л, они могут при фильтрации в водоносный горизонт способствовать повышению концентрации растворенных компонентов в грунтовых водах.

Сброс жидких отходов производства и коммунально-бытовых сточных вод, складирование сырья, готовой продукции и твердых отходов, утечка промышленных растворов из коммуникаций, внесение твердых и жидких удобрений на поля и многие другие нежелательные явления приводят к появлению и накоплению (или рассеиванию) на поверхности суши или в поверхностных водах огромного количества различных веществ. Вынос растворимых соединений из разнообразных отходов антропогенной деятельности с поверхности земли в горизонт грунтовых вод осуществляется инфильтрующимися водами поверхностного искусственного или естественного происхождения и часто сопровождается изменением состава грунтовых и межпластовых вод.

Тесная взаимосвязь атмосферных поверхностных, грунтовых и напорных вод и высокая динамичность их обуславливают опасность загрязнения подземных вод.

В условиях интенсивной эксплуатации происходят значительные изменения природных гидрогеологических условий: увеличиваются уклоны подземных вод, происходит подтягивание вод вышележащих водоносных горизонтов к водозаборам. В местах, где уклоны поверхности подземных вод меняются на обратные, происходит перераспределение областей питания и дренирования и в сфере интенсивного водообмена вовлекаются некондиционные воды поверхностного происхождения, что способствует загрязнению подземных вод.

Во многих районах хозяйственная деятельность практически не оказывает влияния на состав подземных вод или вызывает незначительные изменения его. На некоторых участках нарушение природной среды приводит к существенным изменениям качества вод региональных водоносных горизонтов или к образованию местных горизонтов грунтовых вод. В пределах таких районов часто образуются гидрохимические аномалии, площадь распространения и время существования которых тесно связаны с гидрогеологическими условиями района и с характером вмешательства в природную обстановку.

По определению, принятому на Международном совещании экспертов по проблеме загрязнения водоемов (1957 г.) по инициативе Европейской экономической комиссии ООН, вода считается загрязненной, если ее состав и состояние (включая температуру) непосредственно или косвенно изменяются в результате деятельности человека до такой степени, что вода частично или полностью становится непригодной к употреблению.

В настоящее время основным источником загрязнения поверхностных и подземных вод являются неочищенные или недоочищенные промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. При этом основной объем составляют промышленные сточные воды.

По данным М. И. Львовича и Н. Н. Коронкевича, для обезвреживания образующихся в обжитой части РСФСР сточных вод необходим расход воды (по оценке на 1968 г.), превышающий в полтора раза величину устойчивого стока и близкий к трем-четырем объемам ресурсов речных вод.

Интенсификация техногенной деятельности сопровождается увеличением объема сточных вод и нарушением естественных условий защиты подземных вод от загрязнения. В ряде районов степень защиты подземных вод от загрязнения недостаточно высокая. Загрязнение подземных водоносных горизонтов распространяется под непосредственным воздействием самого источника загрязнения и потока подземных вод. Ореол загрязненных подземных вод сохраняется в течение длительного времени и после ликвидации источника загрязнения. Так, согласно данным гидрогеологов США, в первой от поверхности земли полумиле (800 м) заключено 4 млн. км<sup>3</sup> подземных вод, что в 150 раз больше суммарного годового стока всех рек земного шара [16]. Это соотношение показывает, что скорость водообмена подземных вод примерно в 150 раз медленнее скорости водообмена поверхностных вод и, следовательно, если произойдет загрязнение подземных вод артезианского бассейна, то для его восстановления потребуются многие десятки лет. Например, в северо-восточной части США в 1957 г. произошла утечка более 100 000 л горючего для реактивных самолетов. В результате водоносный горизонт, представленный трещиноватыми кристаллическими породами, был так загрязнен, что существовавшие водозаборы не действовали 15 лет.

Изменение гидрогеологических условий под влиянием инженерной деятельности происходит в результате прямого или косвенного воздействия человека [40]. Непосредственное влияние на подземные воды оказывает их эксплуатация, создание инфильтрационных водозаборов, водопонижение при горных разработках или подземном строительстве, подземное захоронение промстоков, нагнетание воды при законтурном и внутриконтурном заводнении на действующих нефтяных месторождениях, инфильтрация вод из водохранилищ, оросительных систем и т. п.

Косвенное воздействие также многообразно. Наиболее существенное изменение условий формирования подземных вод происходит в пределах городской застройки и определяется нарушениями

ми природного водно-теплового баланса поверхности, связанными с асфальтированием, утечкой из водопроводной, канализационной и теплофикационной сетей, инфильтрацией поливных вод в пределах газонов, скверов, парков. Все эти факторы вызывают устойчивое нарушение естественного водного баланса вследствие создания дополнительного питания грунтовых вод. Это сопровождается повышением уровня грунтовых вод и развитием процесса подтопления территорий, снижением несущей способности грунтов оснований зданий и сооружений. Последнее иногда приводит к деформациям поверхности земли и строений. В зонах недостаточного увлажнения подъем уровня грунтовых вод влечет за собой вторичное засоление почв и гибель растительного покрова не только сельскохозяйственных культур, но и деревьев в парках и скверах городов.

В пределах городских территорий повышение уровня грунтовых вод обычно сочетается с образованием депрессионных воронок, развитие которых вызывает подток грунтовых вод в эксплуатируемый горизонт, что часто сопровождается ухудшением качества вод. Смешивание грунтовых вод с артезианскими может привести к увеличению их агрессивности и способствовать развитию подземного карста.

На участках фильтрации грунтовых вод возникают суффозионные явления, которые могут сопровождаться возникновением провалов. Вовлечение и участие вод техногенного происхождения (утечек из водонесущих коммуникаций, сброс сточных вод) в процессе водообмена может приобретать катастрофический характер. Все эти факторы приводят к изменениям уровня, температурного, химического режима подземных вод и могут явиться причинами их качественного или количественного истощения.

## **ИСТОЧНИКИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

Обогащение подземных вод растворимыми веществами происходит за счет большого числа источников, имеющих природное и искусственное происхождение. Наиболее изучен привнос растворенных соединений за счет компонентов природной среды, но в настоящее время многие элементы состава вод имеют как естественный, так и искусственный генезис. При этом доля последних зависит от вида и интенсивности антропогенной деятельности. Так, атмосферные осадки являются наименее минерализованными водами и состав их близок к чистому растворителю — воде. Однако в приморских районах воздух содержит морские соли, а в воздушное пространство над пустынями вносятся соли, выдуваемые с поверхности солончаков и засоленных почв. В пределах городов и промышленных центров на состав атмосферных осадков большое влияние оказывает высокая загрязненность приземных слоев воздуха за счет газов и пыли, связанных с производственными

ми процессами. Соли приземных слоев атмосферы, растворяясь в атмосферных осадках, увеличивают их минерализацию.

Дальнейшее изменение вод атмосферных осадков и поверхностного стока происходит в процессе инфильтрации и зависит от минерального состава, степени засоленности и наличия органического вещества в почве и горных породах.

Растворение солей и разложение органических остатков приводят к увеличению минерализации и усилению агрессивности просачивающихся через почвы и породы вод за счет обогащения их растворенной углекислотой.

В природной обстановке состав подземных вод формируется за счет веществ, поступающих из атмосферы, поверхностных вод, почвенного покрова и горных пород. Эти вещества имеют минеральный или органический генезис и находятся в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Искусственными источниками формирования химического состава подземных вод являются газообразные, жидкие и твердые вещества, которые в рассеянном или концентрированном виде поступают (или находятся) в атмосферу, поверхностные воды, на поверхность земли или в подземное пространство, образование которых связано с разнообразными видами антропогенной деятельности.

Длительность воздействия природных и искусственных факторов и источников на состав подземных вод определяется в соответствующих масштабах времени.

Существование и влияние природных факторов и источников, тесно связанных с историей геологического развития, следует оценивать по геологической шкале времени. Возникновение искусственных факторов и источников связано с антропогенной деятельностью, и временная оценка их воздействия должна исходить из исторической шкалы времени [17].

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И ГАЗАМИ**

Начальная стадия формирования состава подземных вод происходит в атмосфере. Состав атмосферных осадков изменяется в зависимости от географического положения района выпадения. Концентрация компонентов атмосферных осадков, выпадающих над морем, располагается в таком же порядке снижения их величин, какой наблюдается и для морских вод, и записывается в виде:  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$  и  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ . В пределах центральных районов европейской части СССР средняя минерализация дождевых вод составляла 16 мг/л. В них отмечалось относительное увеличение содержания  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . В связи с этим порядок расположения компонентов изменяется и имеет вид  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$  [15]. Это свидетельствует о привносе компонентов с суши. Химический состав снега изменяется в зависимости от продолжительности лежания.

Так, минерализация образцов снега, взятых в марте, в среднем составила 30,1 мг/л. Основные изменения по сравнению с дождевыми водами состояли в увеличении концентраций гидрокарбоната, кальция и магния соответственно в 5, 3,5 и 2 раза; рН увеличился с 5,45 до 6,5. Расположение компонентов в талых водах в порядке убывания концентрации составило ряды  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$ ;  $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$ . Основные изменения состава вод, образовавшихся при таянии лежалого снега, были обусловлены растворением карбонатов кальция и магния, которые могли проникнуть в снег в виде пылеватых частиц. Это подтверждается и увеличением рН. Следовательно, химический состав атмосферных осадков формируется под влиянием поступления в атмосферу компонентов с поверхности морских акваторий и с суши. По мере удаления от моря состав вод атмосферных осадков становится более континентальным за счет веществ из литосферы. Дальнейшие изменения состава вод атмосферных осадков происходят в результате их взаимодействия с почвами и образования поверхностного и внутрипочвенного стоков. При просачивании вод поверхностного стока через почвы лесной площади в центральных районах европейской части СССР происходило увеличение минерализации и содержания всех компонентов. Минерализация вод составила 72,6 мг/л, при этом особенно высокие концентрации имели гидрокарбонаты и кальций. В поверхностном стоке с площади, лишенной древесной растительности, отмечалось резкое возрастание содержания всех анионов, а также кальция и натрия, по сравнению с их содержанием в лежалом снеге. Внутрипочвенный сток в обоих случаях выносит больше всего сульфатов и гидрокарбонатов кальция.

Многолетнее изучение химического состава вод местного стока, проведенное на обширных территориях лесной и степной зон, показало тесную связь между степенью увлажненности водосборов и химическим составом поверхностных и грунтовых вод местного стока. В работе [3] показано, что изменения состава вод атмосферных осадков, выпавших на поверхность земли и стекавших в виде склоновых поверхностных вод с местных водосборов, зависят от засоленности почво-грунтов и наличия в них солей различной растворимости. Чем большее количество воды фильтруется через породы, тем последние становятся более промытыми. В пределах зон избыточного и достаточного увлажнения почво-грунты лишены запасов легкорастворимых хлористых и среднерастворимых сульфатных соединений; здесь состав поверхностно-склоновых вод формируется за счет растворения карбонатов при наличии достаточного количества  $\text{CO}_2$ , образующейся при окислении органического вещества почво-грунтов. В менее увлажненных районах на водосборах распространены менее промытые почво-грунты, содержащие сульфаты кальция. На этих территориях преобладают сульфатные воды. В зонах недостаточного увлажнения и засушливых почво-грунты водосборов характеризуются высоким содержанием легкорастворимых хлористых соединений, которые и определяют

состав поверхностно-склоновых вод грунтового стока. При просачивании вод грунтового стока в толщу пород происходит изменение состава как вод, так и пород. Определяющая роль воды в химических преобразованиях породообразующих минералов верхней части литосферы объясняется тем, что она является непосредственным участником химических реакций, протекающих между минералами и водой, служит средой для этих реакций и обеспечивает перенос продуктов реакций. Транспортирующая деятельность воды способствует удалению перешедших в раствор компонентов реакции и тем самым обеспечивает дальнейшее течение реакции. Высокая растворяющая способность воды обуславливает присутствие в ней агрессивных по отношению к минералам твердых, жидких и газообразных веществ, которые вызывают более интенсивное разрушение горных пород.

Основная масса породообразующих минералов представляет сложные, труднорастворимые в воде соединения, состоящие из элементов разных групп, которым присущи резко отличные химические свойства. В одном минерале они связаны между собой разными типами связи, которые при химическом взаимодействии с водой и водными растворами обуславливают и различный механизм взаимодействия.

В основе процессов взаимодействия породообразующих минералов с водой лежат структурные особенности минералов.

### **ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Состав подземных вод зависит от состава и растворимости твердых веществ, с которыми вода взаимодействует, и от условий, в которых осуществляется это взаимодействие. На контакте подземной воды с горными породами протекают физико-химические и биохимические процессы, основными из которых являются: растворение (или осаждение) твердых минеральных веществ, гидролиз, ионный обмен между горными породами и водой, преобразование и минерализация органического вещества; окисление и восстановление минеральных соединений. Помимо физико-химических и биохимических процессов увеличение или уменьшение концентраций растворенных веществ в подземных водах происходит в результате смешения вод различных водоносных горизонтов и подземных вод с инфильтрующимися водами поверхностного происхождения (атмосферные осадки, поверхностные воды водотоков и водохранилищ, сточные воды различного состава, утечки вод из водо- и раствореносущих коммуникаций различного назначения).

При соприкосновении подземных вод с минеральными веществами горных пород происходит их гидратация, которая может сопровождаться разрушением кристаллической структуры и привести к переходу твердых веществ в растворенное состояние. Если энергия гидратации больше, чем энергия кристаллической решетки вещества, то происходит его растворение. При значительном

превышении энергии кристаллической решетки над энергией гидратации растворение вещества не происходит. Растворение твердого вещества — это процесс разрушения кристаллической решетки в результате электростатического и теплового воздействия молекул воды; энергия растворения равна разности между энергией кристаллической решетки и гидратации. Движущей силой процесса растворения является разность химических потенциалов (или концентрации) у поверхности твердой фазы и в массе раствора. Концентрация вещества в растворе зависит от скорости фильтрации и уменьшается с возрастанием последней.

Непременным условием процесса растворения является градиент химического потенциала: растворение происходит в том случае, если значение химического потенциала вещества в твердой фазе выше потенциала этого вещества в жидкой фазе. Равновесие наступает тогда, когда химический потенциал растворенного вещества становится равным величине потенциала вещества в твердой фазе (закон фазового равновесия Гиббса). В физической химии такие растворы называют насыщенными по отношению к данному веществу. В термодинамике системы, находящиеся в состоянии химического равновесия, имеют минимальные и неизменные значения свободной энергии. В соответствии с термодинамическим принципом необратимости самопроизвольных процессов развитие системы всегда происходит в направлении уменьшения свободной энергии, т. е. в направлении формирования насыщенных растворов. Так химическое развитие системы тесно увязывается с ее энергетическим развитием. Это дало возможность применить методы термодинамики для более углубленного изучения свойств многокомпонентных растворов путем создания алгоритмов для моделирования на ЭВМ процессов формирования химического состава подземных вод на основе взаимодействий в системе порода — водные растворы различного химического состава [14].

Интенсивность взаимодействия воды с минералами и горными породами зависит от реакции воды, определяемой значениями pH, скорости движения воды, состава и структурных особенностей пород.

Анализ воздействия кислого водного раствора (pH 3,2) на горные породы различного химического и минерального состава показал, что характер их взаимодействия зависит от минерального состава силикатных пород и содержания в них дисульфидов и карбонатов. При проведении Я. Б. Смирновым и Л. А. Матвеевой опытов в условиях стационарной фильтрации кислого водного раствора происходило полное растворение известняков, а из силикатных пород выщелачивались карбонаты. В условиях постоянства объема раствора взаимодействие силикатных пород с кислыми растворами протекает в несколько этапов. Для глинистого сланца выделяется четыре этапа, которым соответствуют определенные физико-химические процессы: нейтрализации, углекислотного, серноокислотно-углекислотного, серноокислотного разрушения породы; для кварцевого порфира — нейтрализации, относительного равновесия

весия породы и раствора, сернокислотно-углекислотного разрушения породы. В результате этих физико-химических процессов в водные растворы переходят хлор, сульфат, натрий, калий, кальцит, магний и кремнекислота. Интенсивность выноса одних и тех же элементов различна. Процесс нейтрализации кислых растворов (рН от 3,2 до 5,25) происходит в основном за счет карбонатов и частично за счет силикатных минералов. Интенсивность выноса щелочноземельных металлов в этом процессе выше, чем щелочных.

При углекислотном и сернокислотно-углекислотном разрушении пород разрушаются в основном щелочные силикаты; интенсивность выноса щелочных металлов в водный раствор выше, чем щелочноземельных. Величины рН водного раствора в этих процессах изменяются от 5,25 до 7,15.

Сернокислотное разрушение породы протекает за счет образования серной кислоты при окислении дисульфидов и практически мгновенного ее взаимодействия с минеральными частицами (содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  сульфидное очень велико, а рН падает очень незначительно или даже повышается). Интенсивность выноса щелочных и щелочноземельных металлов примерно одинакова.

Нейтрализующая способность горных пород зависит от скорости фильтрации кислого раствора. Это обусловлено тем, что между породой и раствором при определенной скорости движения жидкости устанавливается динамическое равновесие; при этом чем больше скорость движения жидкости, тем динамическое равновесие дальше от химического.

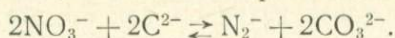
Разрушение минералов с преимущественно ковалентным или промежуточным ионно-ковалентным типами связи, которые характерны для силикатных и алюмосиликатных минералов, происходит вследствие растворения и последующей реакции гидролиза, протекающей при участии ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . При этом реакция начинается между минералом и ионом водорода, а окончательное разрушение связей кислорода с алюминием и кремнеземом происходит при внедрении иона гидроксила.

Как установлено экспериментальными исследованиями [18], скорость разрушения алюмосиликатных минералов ограничивается скоростью выноса в раствор кремния. Абсолютный вынос калия даже из минералов слоистого типа растет только с одновременным выносом в раствор кремния и сопровождается разрушением структуры слюд.

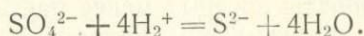
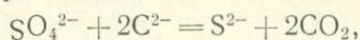
Интенсивность разрушения минералов при наличии живых микроорганизмов возрастает в несколько раз: природные органические кислоты типа гумусовых образуют комплексы с алюминием, железом и кремнием, увеличивая их выход в раствор и ускоряя разрушение минералов [21].

Деятельность микробов в осадках, обогащенных органическим веществом, резко отражается на ионном составе подземных вод. Процессы денитрификации и десульфатизации непосредственно

разрушают такие кислородсодержащие ионы, как  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Процесс денитрификации можно изобразить схемой



Процессы углеродной и водородной сульфатредукции могут быть представлены реакциями



В первом процессе наряду с сульфидами образуется углекислота; во втором — одновременно с сульфидами образуется вода и наступает резкий сдвиг pH в щелочную сторону, так как в результате гидролиза ионов  $\text{S}^{2-}$  образуются  $\text{HS}^-$  и  $\text{OH}^-$ .

Изоморфные примеси ослабляют структуру силикатных и алюмосиликатных минералов и способствуют их разрушению. Как правило, изоморфные включения при разрушении минералов легче переходят в раствор.

Наиболее интенсивное преобразование породообразующих минералов алюмосиликатного состава происходит под воздействием растворенной в воде углекислоты. Оценка интенсивности углекислотного выветривания гранита и базальта по сравнению с выветриванием под влиянием воды позволила охарактеризовать вынос элементов из кристаллических пород (табл. 1).

Сравнение полученных результатов показывает, что при идентичных петрографических, гидродинамических и температурных условиях присутствие углекислоты вызывает удаление железа, которое в опытах с чистой водой никогда не попадало в жидкую фазу, способствует гораздо более интенсивному выносу щелочно-земельных катионов (8—11 раз), кремнезема (1,4 раза) и приво-

Таблица 1

Относительная подвижность элементов при наличии углекислоты ( $Q_{\text{CO}_2}$ ) и при ее отсутствии ( $Q_{\text{вода}}$ ) в воде [29]

Элементы	$\frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{вода}}}$	Элементы	$\frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{вода}}}$
Fe	Очень большое	Si	1,4
Mn	То же	Na	0,7
Cu	18,5	K	0,6
Mg	11,0	Cr	0,6
Ca	8,0	Zr	0,6
Co	2,7	Ga	0,3
Sn	2,7	Al	0,1
Ba	2,0	Ti	0,1
Sr	2,0	V	0,1
Ni	1,5	Pb	0,1

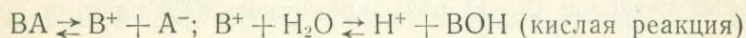


дит к некоторому ослаблению выноса щелочных металлов. Наличие углекислоты в среде выветривания усиливает по сравнению с чистой водой вынос таких катионов, как Fe, Mn, Cu, Co, N и щелочных земель (Mg, Ca, Sr, Ba), т. е. всех тех элементов, бикарбонаты которых растворимы. Вынос Sn можно объяснить образованием карбонатных комплексов в момент выноса. И, наоборот, углекислота тормозит удаление из кристаллических пород щелочей (K, Na), бикарбонаты которых менее растворимы, чем гидроокислы, и почти полностью затормаживают вынос катионов группы алюминия (Al, Ti, Ga, Cr, V). Для этих элементов, карбонаты которых обладают способностью легко гидролизываться, действие воды с углекислотой приводит к появлению нерастворимых гидроокислов.

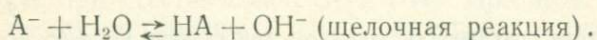
В валовом составе остаточных продуктов выветривания минералов и горных пород содержится заметно большее количество  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  заметно снижается. На поверхности минералов в результате действия углекислой воды образуются промежуточные продукты выветривания: частицы ортоклаза, флогопита и роговой обманки подвергаются каолиннизации, микроклина — гидрослюдизации, базальта — каолиннизации и гидрослюдизации одновременно.

Взаимодействие породообразующих минералов в процессе гидратации и растворения сопровождается окислением, катионным обменом и гидролизом. Резкой границы между этими процессами провести невозможно.

Гидролиз представляет собой разновидность реакций обменного разложения растворимых химических соединений (ВА) с водой и протекает по схеме



или



Гидролиз зависит от солевого состава минералов, контактирующих с водой: при сильных или слабых кислотах и основаниях реакция близка к нейтральной (рН 6—8); при слабой кислоте и сильном основании — к щелочной (рН > 8); при слабом основании и сильной кислоте — к кислой (рН < 6).

Все минералы и горные породы в тонкоизмельченном виде обладают ясно выраженной способностью к обмену. При взаимодействии подземных вод с породами может произойти существенное изменение катионного состава вод. В условиях ненарушенных структурных связей реакции обменного взаимодействия происходят в основном между межслоевыми или поглощенными катионами слоистых глинистых минералов и катионами растворов, которые содержатся в повышенных концентрациях. Значение воды в реакциях обмена заключается в ее роли в качестве транспортирующего агента и среды протекания реакции [19]. Для объяснения механизма катионного обмена существует несколько теорий.

Обмен катионов между твердой и жидкой фазами может быть представлен с позиций классической термодинамики, рассматривающей ионный обмен как гетерогенную химическую реакцию обмена между компонентами системы, и теории растворов электролитов, представляющей ионный обмен как процесс перераспределения ионов между породой и раствором. Основные законы процессов катионного обмена были исследованы Л. Амсом (младшим) на реакциях между водными растворами, содержащими ионы кальция, стронция и бария, и минералами кальцит-витеритом и гипс-целестин-баритом. Результаты показали, что направление (порядок) и скорость обмена непосредственно связаны с различиями в растворимости между исходными минералами и конечными продуктами обмена. Скорость обмена приближается к нулю по мере того, как отношение концентраций двух катионов в обменивающихся растворах приближается к отношению произведений растворимостей двух минералов, образованных из этих катионов и общего иона. Однако явления катионного обмена изучены еще недостаточно и все существующие гипотезы его объяснения в той или иной мере расходятся с результатами экспериментов.

Опытная фильтрация водных растворов через породы, выполненная К. Г. Лазаревым, показала:

1. Обменная емкость поглощения, вычисленная по поглощению  $\text{Ca}^{2+}$ , для данных условий в 1,5—2 раза превышает емкость, вычисленную по поглощению  $\text{Na}^+$  при соблюдении правила эквивалентности обмена.

Более высокая емкость поглощения по  $\text{Ca}^{2+}$ , чем по  $\text{Na}^+$ , при прочих равных условиях способствует более энергичному вытеснению  $\text{Na}^+$ .

2. Процессы катионного обмена при условии максимального их проявления (фильтрование раствора  $\text{CaCl}_2$  через  $\text{Na}^+$  — грунты и наоборот) являются доминирующим фактором изменения состава фильтрующейся воды.

3. По мере приближения состава фильтрующейся воды к равновесному состоянию обмена роль процессов катионного обмена понижается, а других факторов (растворение, разрушение минералов, окислительные процессы, появление подвижных форм железа и пр.) возрастает; в состоянии, близком к равновесному, последние занимают доминирующее положение в формировании и изменении состава фильтрующейся воды.

4. При фильтрации дистиллированной воды (в природных условиях — атмосферных вод) через карбонатный грунт, насыщенный натрием, в фильтрате появляется «содовая» вода, а при фильтрации через загипсованный грунт (или карбонатный в условиях окисления пирита) в фильтрате появляется вода с преобладанием ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ .

Одним из наиболее распространенных процессов, обуславливающих изменение состава подземных вод, является смешение вод различных водоносных горизонтов или подземных вод с водами поверхностного происхождения. Процессы смешения развиваются

очень быстро и в течение короткого времени могут привести к изменению состава подземных вод в пределах больших площадей.

Изучение смешения пресной и минеральной подземных вод, выполненное А. Н. Огильви, показало, что при этом образуется серия вод промежуточного состава. В ходе смешения происходит выщелачивание солей из пород и их выпадение из подземных вод. Различия в проявлении этих процессов обуславливают разнообразие химического состава отдельных выходов минеральных вод.

Изучением натурального смешения природных подземных вод, проявившегося как в естественных источниках, так и непосредственно в стволе скважины, и лабораторными экспериментальными исследованиями процессов смешения вод различного состава Л. С. Балашовым было установлено, что этот процесс развивается более сложно, чем это было установлено А. Н. Огильви. Строгое подчинение процесса смешения вод уравнению прямой справедливо лишь в ограниченных пределах даже для тех случаев, когда одной из смешивающихся вод является слабоминерализованная вода. Отклонения от уравнения прямой линии вызываются главным образом наложением на процесс смешения процесса выпадения солей в осадок.

В 1939 г. на основании экспериментальных исследований и оценки агрессивных свойств вод, выполненной по методу теории активностей, было показано большое влияние процесса смешения вод различного состава на увеличение агрессивных свойств вод, образующихся в результате этого процесса. Взаимодействие смешанных вод с карбонатными породами будет вызывать растворение последних и способствовать развитию подземных форм карста.

### **ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПОД ВЛИЯНИЕМ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА**

Для века научно-технического прогресса характерным является огромное и все возрастающее влияние хозяйственной, техногенной деятельности человека на природную среду. Воздействие человека на природу приводит к изменению гидрогеологических условий и процессов формирования подземных вод. Масштабы и степень влияния деятельности человека на окружающую среду в разных районах различны, поэтому различны как вызываемые изменения, так и площади, захваченные этими изменениями [7].

Количественная оценка роли человеческого общества как геологического агента может быть получена на основании сравнения потока веществ, характерных для осадочного цикла, с потоками материалов, выбрасываемых человечеством в окружающую среду. В США один из рудников, находящийся на северо-западном берегу оз. Верхнего, в течение 12 дней сбрасывает в озеро столько же вещества, сколько за год приносит все впадающие в него реки. Поэтому подземные воды нельзя рассматривать только как часть сложной природной системы; применение геолого-исторического подхода к проблеме формирования подземных вод недостаточно

и должно быть дополнено изучением вопросов воздействия человека на природу, следствием которого могут быть изменения гидродинамических, гидрохимических и термодинамических условий, что обуславливает изменение состава подземных вод и нарушает установившуюся в природных условиях гидрохимическую зональность подземных вод [27].

Химический состав подземных вод зоны активного водообмена является отражением тех геохимических процессов, которые происходят за период времени, прошедший от момента перевода вод поверхностного происхождения (атмосферные осадки, поверхностные и сточные воды) в подземный сток и до выхода подземных вод на поверхность земли в результате естественного дренирования их или под воздействием искусственного водоотбора. Во многих районах на состав подземных вод большое влияние оказывают сточные воды. Сочетание различных природных условий с интенсивностью и видом хозяйственной деятельности, приуроченной к верхней зоне литосферы в пределах того или иного района, обуславливает характер изменения химического состава природных подземных вод. Устройство водозаборов и инфильтрация вод поверхностного происхождения (речные, сточные воды, представляющие жидкие отходы промышленного и сельскохозяйственного производства и хозяйственно-бытовой деятельности, воды орошения, утечки растворов из различных коммуникаций и из мест их накопления или хранения) вызывают значительные изменения состава окружающей среды и в том числе гидрогеологических условий. Нарушению природной обстановки способствует и внесение в горизонты подземных вод водами атмосферных осадков растворимых соединений из твердых веществ, находящихся на поверхности земли и связанных с различной деятельностью людей.

Во многих промышленно развитых или сельскохозяйственных районах из эксплуатируемых водоносных горизонтов поступает вода измененного, отличного от природного, состава. При этом отклонения в составе вод могут быть очень незначительными и выражаются в небольшом повышении концентраций какого-либо одного или двух компонентов, свойственных природным водам района. В других случаях отмечаются существенные изменения в составе подземных вод, которые проявляются в резких увеличениях уровней концентраций некоторых ионов, одноименных с ионами природных вод или появлением в воде компонентов, не свойственных данному водоносному горизонту, но характерных для другого горизонта подземных вод, залегающего гипсометрически выше или ниже эксплуатируемого.

Устройство водозаборных скважин и включение их в работу приводят к нарушению направления движения и скорости подземных вод. Эксплуатационные скважины изменяют уклон естественной поверхности подземных вод, создают депрессионную воронку, радиус, глубина и зона влияния которой зависят от литологического состава и мощности водоносных пород, интенсивности питания горизонта подземных вод, количества скважин и особенностей

их расположения, а также производительности и режима их работы. Образование депрессии вызывает усиленный приток вод в воронку и изменяет направление их движения, которое становится близким к вертикальному в центральной части воронки. В целом это нарушает естественное направление движения подземных вод и в зоне влияния эксплуатационных скважин они приобретают направление, противоположное общему уклону подземных вод. В дальнейшем при развитии депрессионной воронки происходит снижение уровня подземных вод, и в зоне влияния депрессионной воронки происходит перехват потоков подземных вод, движущихся по естественному уклону.

Интенсивная эксплуатация подземных вод нарушает не только гидродинамическое, но и гидрохимическое природное равновесие. Степень изменения состава подземных вод зависит от гидрогеологических условий района, наличия или отсутствия централизованного или рассредоточенного сброса сточных вод и мощности водоотбора. Наиболее быстро изменение состава подземных вод происходит в тех случаях, когда гипсометрически выше эксплуатируемого горизонта имеются подземные воды, состав которых значительно отличается от состава вод данного горизонта.

Благоприятные условия для подтока более минерализованных природных подземных или поверхностных вод естественного или искусственного происхождения существуют в пределах речных долин или участков развития кавернозных, трещиноватых и карстующихся пород.

Часто наиболее значительные изменения состава подземных вод отмечаются в пределах низких надпойменных и пойменных террас. В природной обстановке, до устройства водозаборов, на этих участках происходила разгрузка напорных подземных вод. В нарушенных условиях при эксплуатации вод подземных горизонтов эти участки стали областями интенсивного местного питания подземных вод за счет грунтовых вод и вод поверхностного происхождения (речные и сточные воды). Пополнение запасов подземных межпластовых вод в пределах речных долин осуществляется за счет инфильтрации речных и сточных вод, подтока грунтовых вод из аллювиальных отложений более высоких надпойменных террас и пород, слагающих водораздельные участки.

Изменения качества воды могут быть связаны с подсосом речных, морских, болотных, промышленных сточных и других загрязненных поверхностных или более высокоминерализованных вод из других водоносных горизонтов. Для своевременного предупреждения возможного загрязнения необходимо проводить наблюдения по скважинам, пробуренным между очагами загрязнения грунтовых вод и водозаборами.

В процессе инфильтрации вод поверхностного происхождения через породы зоны аэрации происходят обменные реакции между водой и породой, а в горизонте подземных вод помимо обмена протекают процессы смешения вод водоносного горизонта и вод, поступивших с поверхности земли.

Изменение состава проинфильтровавшихся с поверхности земли вод при их смешении с подземными происходит в направлении снижения концентрации загрязняющих компонентов. Наиболее интенсивно разбавляющее влияние подземной воды проявляется по отношению к компонентам, не свойственным природным подземным водам. Для этих компонентов снижение уровней концентраций в результате смешения и разбавления подземной водой будет максимальным.

Для компонентов, одноименных с компонентами подземной воды, разбавляющее влияние подземной воды хотя и будет менее выражено, но может иметь существенное значение. При наличии не очень высоких концентраций загрязняющих компонентов в поверхностных водах при их смешении с подземной водой снижение концентраций некоторых компонентов может произойти до уровней, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 2874—82 при оценке качества воды, используемой для питьевых целей.

Снижение концентраций компонентов и уменьшение общей минерализации осуществляются не только под влиянием разбавляющего действия подземных вод, но и в результате физико-химических процессов, протекающих между проинфильтровавшимися и подземными водами. При смешении может произойти увеличение концентрации ионов, входящих в состав мало- или среднерастворимых солей. В случае, если уровни концентраций соответствующих ионов в смешанном растворе (подземная вода + поверхностные воды) превысят величины, отвечающие значениям произведения растворимости, то будет происходить выпадение из раствора соответствующих солей (вероятнее всего,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ). Концентрация ионов, входящих в состав осаждающихся солей, в растворе уменьшается.

Выпадение карбонатных соединений может происходить также при щелочной реакции фильтрующихся вод и в результате изменения состава вод под влиянием реакций, происходящих между подземной водой и породами.

При контакте водных растворов с твердыми минералами изменение состава обеих частей этой гетерогенной системы может происходить в результате обмена ионов.

При инфильтрации сточных вод, состав которых существенно отличается от состава природных подземных и поверхностных вод, через породы зоны аэрации и последующего контакта проинфильтровавшихся вод с породами водоносных горизонтов процессы изменения катионов оказывают большое влияние на изменение состава подземных вод и глинистых отложений.

Наибольшую угрозу качеству подземных вод представляет постоянный сброс больших объемов массивно загрязненных сточных вод предприятиями химической промышленности в реки, озера, болота и понижения рельефа. В пределах таких районов длительное поступление сточных вод в подземные воды может привести на отдельных участках к вытеснению подземных вод сточными. Такие явления всегда имеют место в районах действующих групповых

водозаборов, где интенсивная эксплуатация подземных вод активизирует фильтрационный поток, увеличивая скорость фильтрации и уклон поверхности подземных вод. Однако и при отсутствии водозаборов происходит внедрение сточных вод в горизонт подземных вод и образование ореола загрязненных вод обусловливается более высокой подвижностью инфильтрующихся сточных вод по сравнению с водами подземных горизонтов. Эксплуатация водоносного горизонта лишь ускоряет формирование ореола загрязненных вод или гидрохимической аномалии в пористой однородной среде.

Гидрохимическая аномалия представляет собой участок распространения подземных вод, состав которых отличается от состава вод, широко развитых в данном районе. Появление гидрохимических аномалий обусловлено естественными и искусственными факторами. В природных условиях наличие аномалий может быть вызвано концентрированием грунтовых вод под влиянием испарения, подпитыванием данного водоносного горизонта водами более глубоких горизонтов, поступлением вод по зонам тектонических нарушений, формированием ореола рассеяния химических элементов в подземных водах под влиянием месторождений полезных ископаемых.

В результате хозяйственной деятельности человека образуются разнообразные гидрохимические аномалии. Причинами их появления могут быть: сброс вод из разведочных и эксплуатационных выработок, обогатительными фабриками, промышленными предприятиями различного профиля, хозяйственно-бытовых сточных вод, избыточных вод орошения; загрязнения почв и пород в связи с транспортировкой и складированием различных полезных ископаемых; отвалы пород из горных выработок, твердые отходы производства, мусор, а также внесение удобрений и ядохимикатов.

Изменение состава подземных вод под влиянием антропогенного фактора может быть различным и зависит от интенсивности поступления в подземные воды химических элементов, условий миграции этих элементов и от величины их содержания в фоновых (природных) водах. При длительном поступлении химических веществ в водоносный горизонт может сформироваться аномалия с резко отличным составом вод от вод, распространенных в районе. В других случаях происходят настолько незначительные изменения состава вод, что затруднительно бывает выявить и наличие аномалии и причину, ее вызвавшую.

Гидрохимические аномалии имеют различные размеры и строение. В одних случаях площади аномалий могут достигать огромных величин, характеризую региональное загрязнение подземных вод, а в других — воды аномального состава образуют приурочены к весьма ограниченному участкам.

Мощность слоя загрязненных вод также может варьировать в различных пределах, изменяясь от долей метра до нескольких десятков или сотен метров. Известны примеры двухъярусного строения гидрохимических аномалий, когда загрязнение захватывает не

только грунтовые, но и межпластовые напорные воды. По типу загрязнения можно выделить однородные аномалии, в пределах которых проявляются аномальные значения одних и тех же компонентов и при этом отклонения их значений от фоновых имеют примерно один порядок. Однако имеются и аномалии, на площади которых развиты воды различного, часто контрастного состава. В пределах таких сложных аномалий могут быть выделены участки простых гидрохимических аномалий с присущими им источниками изменения состава подземных вод.

По длительности существования аномалии могут быть подразделены на постоянные и временные. Последние обусловлены периодичностью или прекращением действия источника загрязнения.

Пространственные соотношения между гидрохимическими аномалиями и источниками их формирования также сильно варьируют. В некоторых случаях установление причины образования аномалии бывает настолько сложным, что требуются длительные исследования для выяснения источника, вызвавшего изменение состава подземных вод.

Таким образом, в результате инфильтрации сточных вод в горизонты подземных вод происходит ряд гетерогенных физико-химических процессов, которые протекают между водами и горными породами, зоны аэрации и водоносного горизонта. Взаимодействие между сточными водами и породами может вызвать растворение (или осаждение) солей в породах, смешение и обменные явления между сточными и подземными водами. Следовательно, между инфильтрующимися в горизонты подземных вод сточными и подземными водами протекают как гетерогенные, так и гомогенные геохимические процессы.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОЦЕНКИ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ**

**Метод тепловых эффектов.** Как известно из термодинамики, образование самих растворов и их изменения сопровождаются тепловыми эффектами, вызываемыми изменением концентрации растворенных в них веществ.

При растворении вещества в каком-то количестве чистого растворителя получается раствор определенного состава; тепловой эффект, сопровождающий такой процесс, называют интегральной теплотой растворения. Для получения величины интегральной теплоты ее относят к определенной массе какого-либо из компонентов или к массе раствора. В том случае, когда одним из компонентов является твердое тело, выбирается единица массы или один моль этого компонента.

Интегральная теплота непосредственно измеряется при экспериментальных работах по растворению какого-либо компонента в определенном чистом растворителе [23].

При растворении твердых веществ в воде происходят два процесса, имеющих противоположные эффекты: разрушение кристаллической решетки, что связано с затратой тепла, и реакция растворенного вещества с водой — гидратация, которая сопровождается выделением тепла. Таким образом, теплота растворения может быть представлена в виде алгебраической суммы тепловых эффектов процессов, происходящих в растворе:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гид}},$$

где  $\Delta H$  — интегральная теплота растворения,  $\Delta H_{\text{реш}}$  — интегральная теплота разрушения кристаллической решетки,  $\Delta H_{\text{гид}}$  — интегральная теплота гидратации аниона и катиона.

Из этого уравнения ясно, что теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной.

Тепловые эффекты наблюдаются не только при процессах растворения, но и при изменении концентрации уже имеющегося раствора, т. е. при разведении или концентрировании.

Теплота, наблюдаемая при разведении раствора от концентрации  $m_2$  до концентрации  $m_1$  (при  $m_2 > m_1$ ) и отнесенная к одному молю растворенного вещества, называется промежуточной интегральной теплотой разведения —  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$

$$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1},$$

где  $\Delta H_{m_1}$  — теплота растворения 1 моля вещества в растворе с концентрацией  $m_1$ ;  $\Delta H_{m_2}$  — теплота растворения 1 моля вещества в растворе с концентрацией  $m_2$ .

Таким образом, при наличии экспериментальных данных по интегральным теплотам растворения какой-либо соли в растворах с различной концентрацией этой же соли можно вычислить промежуточную интегральную теплоту, выделяющуюся или поглощаемую при разведении или концентрировании раствора от его первоначальной концентрации до конечной —  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ .

Метод теории активности. Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называется растворимостью. Количество растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве раствора или растворителя, называется концентрацией раствора. Мерой растворимости вещества при определенной температуре и давлении служит концентрация его насыщенного раствора. Растворимость выражается в тех же размерностях, что и концентрация, например процентным отношением массы растворенного вещества к массе насыщенного раствора или числом молей растворенного вещества, содержащимся в 1 л насыщенного раствора (молярность раствора  $M$ ) или в 1000 г растворителя (моляльность раствора  $m$ ).

При термодинамических расчетах пользуются не аналитической концентрацией вещества, а термодинамической концентрацией, или активностью, которая характеризует эффективную концентрацию вещества. Активность ( $a$ ) — функция концентрации, отличается от нее на некоторый множитель, определяемый по эм-

пирическим данным, и называется коэффициентом активности  $\gamma$ . Следовательно,  $a = m\gamma$ .

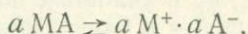
Коэффициент активности индивидуальных ионов в водных растворах определяется по уравнению Дюбая — Гюккеля:

$$-\lg \gamma = \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}},$$

где  $\mu$  — ионная сила, равная  $\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$  ( $m_i$  — моляльная концентрация иона);  $z_i$  — заряд иона;  $a$  — средний эффективный диаметр ионов;  $A$  и  $B$  — коэффициенты пропорциональности, значения которых приведены Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст.

Растворение твердого вещества продолжается до тех пор, пока не установится равновесие между твердым веществом и перешедшими в раствор ионами.

При растворении (при неизменных температуре и давлении) твердого вещества (соли МА) в растворе будут находиться катион М и анион А. Химическое равновесие установится при условии, когда скорость перехода ионов из твердого вещества в раствор станет равна скорости образования твердого вещества из ионов, т. е. при



где  $a_{Ma}$  — активность твердого вещества;  $a_M$ ,  $a_A$  — активность в растворе катиона и аниона.

Константа равновесия  $K$  этого процесса может быть записана уравнением

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{m_{M^+} \gamma_{M^+} m_{A^-} \gamma_{A^-}}{m_{MA} \gamma_{MA}}.$$

Таким образом, взаимодействие между твердым веществом и жидкостью можно рассматривать как химическую реакцию, в которой начальными продуктами являются ионы, находящиеся в растворе, а конечным — твердое вещество, с которым они находятся в равновесии.

Любая система, не находящаяся в равновесии, будет самопроизвольно претерпевать изменение с освобождением энергии.

Стандартная свободная энергия образования  $\Delta F^0_{обр}$  означает свободную энергию реакции, приводящей к образованию 1 моля веществ в их стандартном состоянии из стабильных элементов, также находящихся при стандартных условиях.

Стандартная свободная энергия реакции есть сумма свободных энергий образования продуктов реакции в их стандартном состоянии минус сумма свободных энергий образования исходных реагирующих веществ в их стандартном состоянии.

$$\Delta F^0_{реак} = \sum \Delta F^0_{обр} (\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta F^0_{обр} (\text{реагентов}).$$

Стандартная свободная энергия реакции связана с константой равновесия равенством  $\Delta F^0_{реак} = -RT \ln K = 1,364 \lg K$ , где  $R$  — (универсальная) газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

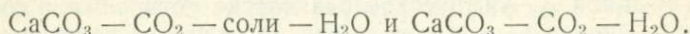
Соотношение между  $\Delta F_{\text{реак}}^0$  и  $\lg K$  представляет собой частный случай соотношения между изменением стандартной свободной энергии и активностями участвующих в реакции веществ для равновесной системы.

Состояние равновесия системы карбонат кальция — вода — растворенная углекислота определяется константой равновесия, которой является произведение растворимости карбоната кальция  $K_c$ . Наличие или отсутствие химического равновесия в системе устанавливается расчетом произведения активных концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  или произведения активностей ( $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ).

Зависимость между произведением растворимости карбоната кальция и произведением активных концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  может быть записана в виде

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = K_c.$$

Определения произведения растворимости карбоната кальция  $K_c$  проводились путем опытного изучения гетерогенных физико-химических равновесий в системах:



Исследования проводились при различных парциальных давлениях  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, но в условиях постоянства давления газообразной  $\text{CO}_2$ , находившейся в равновесии с растворенной в воде углекислотой в течение продолжительности каждого опыта. Условия открытой для углекислоты системы обеспечивали постоянное пополнение израсходованной на растворение части углекислоты и в результате этого растворимость  $\text{CaCO}_3$  была также постоянной.

Основными уравнениями карбонатных равновесий являются:

$$K_c = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}; \quad (1)$$

$$K_{\text{CO}_2} = a_{\text{HCO}_3^-} / P_{\text{CO}_2}; \quad (2)$$

$$K_1 = (a_{\text{H}^+} (a_{\text{HCO}_3^-}) / (a_{\text{H}_2\text{CO}_3})); \quad (3)$$

$$K_2 = (a_{\text{H}^+} (a_{\text{CO}_3^{2-}}) / (a_{\text{HCO}_3^-})); \quad (4)$$

$$K_w = (a_{\text{H}^+} (a_{\text{OH}^-})). \quad (5)$$

Кроме того, из условия электронейтральности можно написать

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}. \quad (6)$$

Из данных измерения растворимости кальцита следует, что ион  $\text{H}^+$  никогда не присутствует в количествах, достаточных, чтобы влиять на изменение баланса. Тогда уравнение (6) может быть записано в виде:

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}. \quad (7)$$

Для расчета  $K_c$  из данных о растворимости  $\text{CaCO}_3$  необходимо знание ионной силы  $\mu$ . Ионная сила раствора, содержащего  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  будет равна

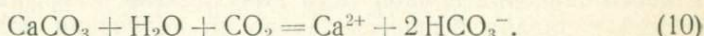
$$\mu = \frac{1}{2} (4m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{HCO}_3^-} + 4m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}). \quad (8)$$

Подставляя значение  $m\text{Ca}^{2+}$  из (7) в уравнение (8), получим

$$\mu = 3m \text{Ca}^{2+} + m \text{CO}_3^{2-}. \quad (9)$$

Исследования растворимости карбоната кальция в чистой воде и в водных растворах при 25 °С и различных парциальных давлениях  $\text{CO}_2$  основаны на измерениях трех систем равновесий: 1)  $P_{\text{CO}_2}$  и  $m\text{Ca}^{2+}$ ; 2) pH и  $m\text{Ca}^{2+}$ ; 3)  $P_{\text{CO}_2}$  и pH. Результаты измерений каждой из этих систем равновесий при наличии необходимых термодимических данных могут быть использованы для вычисления произведения растворимости.

1. Растворимость кальцита в системе  $P_{\text{CO}_2}$  и  $m\text{Ca}^{2+}$ . Реакция растворения кальцита в чистой воде может быть записана в виде



В разведенных растворах  $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ , константа равновесия реакции (10) будет

$$K = m \text{Ca}^{2+} \gamma \text{Ca}^{2+} (m \text{HCO}_3^-)^2 (\gamma \text{HCO}_3^-)^2 / P_{\text{CO}_2}. \quad (11)$$

Из уравнений (1)–(4) можно показать, что  $K = K_1 K_{\text{CO}_2} K_c K_2 / K_2$  или

$$K_c = \frac{K \cdot K_2}{K_1 \cdot K_{\text{CO}_2}} = \frac{K_2}{K_{\text{CO}_2}} m \text{Ca}^{2+} \gamma \text{Ca}^{2+} \times \\ \times (m \text{HCO}_3^-)^2 (\gamma \text{HCO}_3^-)^2 / P_{\text{CO}_2}, \quad (12)$$

где  $K_2 / K_1 K_{\text{CO}_2} = 10^{-2.496}$ .

При давлении  $\text{CO}_2$  более  $10^{-2.2} \cdot 0,1$  МПа  $m\text{OH}^-$  и  $m\text{CO}_3^{2-}$  очень малы и при расчетах ими можно пренебречь. Тогда уравнение (17) превращается в

$$2m \text{Ca}^{2+} = m \text{HCO}_3^-, \quad (13)$$

а уравнение (12) принимает вид

$$\lg K_c = \lg (4K_2 / K_1 K_{\text{CO}_2}) + 3 \lg (m \text{Ca}^{2+}) + \\ + \lg (\gamma \text{Ca}^{2+}) + 2 \lg (\gamma \text{HCO}_3^-) - \lg P_{\text{CO}_2}, \quad (14)$$

где  $-\lg (4K_2 / K_1 K_{\text{CO}_2}) = 1,894$ .

При  $P_{\text{CO}_2}$  ниже  $10^{-2.2} \cdot 0,1$  МПа значения  $m\text{CO}_3^{2-}$  и ионной силы оцениваются методом последовательных приближений. В этих условиях полными уравнениями для вычисления ионной силы и молярности бикарбоната будут

$$\mu = 3m \text{Ca}^{2+} + m \text{CO}_3^{2-} \quad (15)$$

и

$$m \text{HCO}_3^- = 2m \text{Ca}^{2+} - 2m \text{CO}_3^{2-}. \quad (16)$$

Из уравнений (2), (3) и (4) получим

$$m \text{CO}_3^{2-} = \frac{K_2 (\gamma \text{HCO}_3^-)^2 (m \text{HCO}_3^-)^2}{K_1 K_{\text{CO}_2} (\gamma \text{CO}_3^{2-}) P_{\text{CO}_2}}. \quad (17)$$

Подставляя значение  $m\text{CO}_3^{2-}$  из уравнения (17) в уравнение (15), можем написать

$$\mu = 3m\text{Ca}^{2+} + \frac{4K_2(\gamma\text{HCO}_3^-)^2(m\text{Ca}^{2+})^2}{K_1K_{\text{CO}_2}(\gamma\text{CO}_3^{2-})P_{\text{CO}_2}}. \quad (18)$$

При  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,508} \cdot 0,1$  МПа величина  $m\text{CO}_3^{2-}$  несколько более 1% от  $m\text{HCO}_3^-$ . Тогда в первом приближении, полагая, что  $m\text{HCO}_3^- = 2m\text{Ca}^{2+}$  и  $\mu = 3m\text{Ca}^{2+}$ , можно найти приближенные оценки коэффициентов активностей  $\gamma\text{HCO}_3^-$  и  $\gamma\text{CO}_3^{2-}$  и вычислить  $m\text{CO}_3^{2-}$  по уравнению (17); что позволит уточнить значение ионной силы, используя уравнение (18). Затем из полученного уточненного значения ионной силы вычисляются коэффициенты активностей и задача решается заново до получения новой величины ионной силы. Аналогичные расчеты продолжаются до тех пор, пока разница между величинами  $\mu$  и  $m\text{CO}_3^{2-}$ , полученными при двух последовательных приближениях, не станет незначительной. После уточненной величины  $m\text{CO}_3^{2-}$  может рассчитать  $m\text{HCO}_3^-$  из уравнения (16) и моляльную величину  $K_c$  по уравнению (12).

2. *Растворимость кальцита в системе рН и  $m\text{Ca}^{2+}$ .* Простейшим методом расчета  $K_c$  из измерений рН и  $m\text{Ca}^{2+}$  является метод последовательных приближений, посредством которого вычисляется  $m\text{CO}_3^{2-}$  и ионная сила раствора  $\mu$ .

На основании уравнений (4), (5), (7) можем получить выражение

$$m\text{CO}_3^{2-} = \frac{m\text{Ca}^{2+} - (K_w/2\gamma\text{OH}^-)(a\text{H}^+)}{1 - (\gamma\text{CO}_3^{2-})(a\text{H}^+)/2K_2(\gamma\text{HCO}_3^-)}. \quad (19)$$

Значение  $m\text{CO}_3^{2-}$  из уравнения (19) подставляют в уравнение (9), являющееся полным выражением для  $\mu$ . Дальнейшие вычисления ведутся аналогично вышеописанному. Полученные в итоге величины  $m\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\gamma\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\gamma\text{Ca}^{2+}$  используются для расчета  $K_c$  по уравнению (1).

3. *Растворимость кальцита в системе  $P_{\text{CO}_2}$  и рН.* Расчет  $K_c$  ведется по уравнениям (1)–(5), (7). Моляльность каждого иона из уравнения (7) может быть выражена через  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $a\text{H}^+$ , коэффициенты активностей и константы диссоциации угольной кислоты и воды:

$$m\text{Ca}^{2+} = \frac{K_c(a\text{H}^+)^2}{K_1K_2K_{\text{CO}_2}(\gamma\text{Ca}^{2+})P_{\text{CO}_2}}; \quad (20)$$

$$m\text{HCO}_3^- = \frac{K_1K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2}}{\gamma\text{HCO}_3^-(a\text{H}^+)}; \quad (21)$$

$$m\text{CO}_3^{2-} = \frac{K_1K_2K_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2}}{\gamma\text{CO}_3^{2-}(a\text{H}^+)^2}; \quad (22)$$

$$m\text{OH}^- = \frac{K_w}{\gamma\text{OH}^-(a\text{H}^+)}. \quad (23)$$

После подстановки (20) — (23) в уравнение (7) получим

$$\lg K_c = \frac{1}{2} \lg (K_1^2 K_2 K^2_{CO_2}) + 2 \lg (P_{CO_2}) - 3 \lg (a H^+) + \lg (\gamma Ca^{2+}) - \lg (\gamma HCO_3^-). \quad (24)$$

Но так как

$$\frac{1}{2} \lg (K_1^2 K_2 K^2_{CO_2}) = -26,293; \quad -\lg (a H^+) = pH,$$

а при  $P_{CO_2} = 0,97 \cdot 0,1$  МПа  $2 \lg P_{CO_2} = -0,028$ , то уравнение (24) можно упростить:

$$\lg K_c = -26,321 + 3 pH + \lg \gamma Ca^{2+} - \lg \gamma HCO_3^-. \quad (25)$$

Так как  $2mCa^{2+} = mHCO_3^-$  и  $\mu = 3mCa$  или  $\mu = 1,5mHCO_3^-$ , то подстановкой последнего выражения в уравнение (21) найдем

$$\mu = 10^{-7,670} / (a H^+) (\gamma HCO_3^-). \quad (26)$$

Значения ионной силы и коэффициентов активностей находим методом последовательных приближений, а затем по уравнению (25) вычисляем  $K_c$ .

Равновесные состояния системы  $K_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  относительно хорошо изучены в гидротермальной обстановке при высоких температурах и давлениях. В условиях низких температур и давлений, существующих около или на поверхности земли, исследования этой системы находятся еще в эмбриональной стадии. Поэтому фазовые отношения алюмосиликатов при низких температурах и давлениях должны исследоваться при помощи других методов. Для этого могут быть применены: экстраполяция результатов экспериментальных исследований в гидротермальной обстановке до условий, характеризующихся температурой  $25^\circ C$  и давлением  $0,1$  МПа; использование природных минеральных ассоциаций и исследования с помощью данных свободных энергий образования. Однако термодинамические данные для многих фаз этой системы отсутствуют, а те, что имеются, характеризуются различной степенью точности, что затрудняет выполнение расчетов и приводит к трудно сопоставимым результатам, поэтому при изучении равновесных отношений систем алюмосиликатные минералы — водные растворы широко используется метод графических построений.

Образование минералов этой системы включает химические реакции, протекающие с участием водной фазы. Если допустить, что последняя находится в равновесии с алюмосиликатными минералами, то соотношения между этими минералами можно показать в виде функций активности ионов в водном растворе и составить качественные диаграммы, выражая графически последовательность образования минералов, которую можно ожидать при достижениях равновесия. Для этого необходимо знание компонентов водного раствора (т. е. состава природных подземных вод), состава первоначальных породообразующих минералов и конечных ми-

## Уравнения для расчета некоторых парциальных фазовых равновесий системы минеральное вещество пород — подземная вода при 25 °С [46]

Твердые фазы	Реакция с водными растворами	Уравнение константы равновесия
Альбит, каолинит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 4,5\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Na}^+ + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\lg K = \lg a_{\text{Na}^+} + 2 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \text{pH}$
Микроклин, каолинит	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 4,5\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{K}^+ + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\lg K = \lg a_{\text{K}^+} + 2 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \text{pH}$
Мусковит, каолинит	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} = \frac{3}{2}\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + \text{K}^+$	$\lg K = \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$
Анортит, каолинит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+}$	$\lg K = \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + 2\text{pH}$
Иллит, каолинит	$\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1,1\text{H}^+ + 3,15\text{H}_2\text{O} = 1,15\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 0,6\text{K}^+ + 0,25\text{Mg}^{2+} + 1,2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\lg K = 0,6 \lg a_{\text{K}^+} + 0,25 \lg a_{\text{Mg}^{2+}} + 3,5 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 1,1\text{pH}$
Са-монтмориллонит, каолинит	$6\text{Ca}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} = 7\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + 8\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\lg K = \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + 8 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 2\text{pH}$
Каолинит, гиббсит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\lg K = 2 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$

нералов, которые образуются перед окончательным растворением твердых минеральных веществ под воздействием агентов выветривания. Тогда равновесные соотношения между минералами можно представить в виде функций любых переменных, отражающих взаимосвязи, и в виде равновесной химической реакции. К подобного рода переменным относятся активность растворенных молекулярных или ионных частиц в водном растворе.

Во многих районах при выветривании породообразующих минералов образуются каолинит или монтмориллонит, которые являются последними минералами, завершающими процесс преобразования первичных минералов в условиях земной поверхности. Фазовые равновесия системы  $\text{K}_2\text{O}—\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_4\text{SiO}_4—\text{H}_2\text{O}$  при данных температуре и давлении определяются константами равновесия, которые даются отношениями активностей ионов натрия, калия, водорода и кремнекислоты. Эти компоненты находятся в растворенном виде и характеризуют состав природных вод, находящихся в равновесии с твердой минеральной фазой.

На основании изучения алюмосиликатных минералов в гидротермальных и природных условиях установлено, что равновесные соотношения в системах алюмосиликатные минералы — водные растворы могут быть описаны константами равновесия, для чего используются отношения активностей ионов водного раствора (табл. 2).

**РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ  
ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25 °С И 0,1 МПа**

В верхней части литосферы основными породообразующими минералами хемогенного и биогенного генезиса являются кальцит, доломит, гипс. Кластические осадочные породы состоят в основном из полевых шпатов, каолинита, слюды, монтмориллонита, иллита. Между этими минералами, горными породами и подземными водами протекают процессы физико-химического взаимодействия, в том числе наиболее распространенный процесс растворения. В связи с этим на формирование состава подземных вод оказывает большое влияние растворимость пород верхней части литосферы.

Произведение растворимости карбоната кальция. Изучение растворимости карбоната кальция продолжается уже почти в течение века. В растворах солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NaCl} + \text{CaSO}_4$  эти исследования проводили Э. Б. Штернина, Е. В. Фролова, В. М. Левченко, В. В. Бекман и др.; в растворах минеральных кислот — В. М. Гортиков и Л. И. Пантелеева; в природных поверхностных и грунтовых водах, а также в однотипных этим водам синтетических растворах — В. М. Гортиков, Л. И. Пантелеева и В. Я. Еременко.

Растворимость кальцита в чистой воде с различным парциальным давлением углекислоты исследовали Дж. Джонстон, Г. Х. Фрир, Х. Л. Бакстром, Э. Б. Штернина, Е. В. Фролова, О. К. Янатьева, Р. М. Гаррелс и др. Наибольшее число определенных растворимости выполнено в растворах солей; значительно меньше — в чистой воде.

Использование данных опытов по растворимости карбоната кальция в солевых растворах для определения величины произведения растворимости возможно лишь в тех случаях, когда растворение проходило в слабо концентрированных растворах; коэффициенты активностей в них оценивались на основании теории Дюбая — Гюккеля. Результаты изучения растворимости в высококонцентрированных растворах солей для вычисления произведения растворимости  $\text{CaCO}_3$  не используются из-за сложности определения коэффициентов активности при высоких значениях ионной силы.

Результаты экспериментальных работ по изучению растворимости кальцита, которые в 1945—1954 гг. были выполнены Э. Б. Штерниной, Е. В. Фроловой и О. К. Янатьевой, не были доведены до оценки произведения растворимости. Только в 1968 г. данные экспериментальных работ, выполненных этими исследователями в течение 1952—1954 гг., были использованы для расчетов произведения растворимости кальцита Д. Лангмюром, который отметил, что работы русских ученых отличаются высокой точностью.

## Значения произведения растворимости кальцита при 25 °С и общем давлении 0,1 МПа

Произведение растворимости кальцита		Литературный источник
$K_c \cdot 10^9$	$-\lg K_c$	
4,315	8,365	Н. L. Jr. Backstrom, 1921
4,808	8,318	G. H. Frear, J. Johnston, 1929
4,571	8,34	В. М. Гортиков, 1934 г.
4,169	8,380	Б. П. Никольский, В. М. Гортиков, 1935 г.
5,129	8,29	T. E. Larson, A. M. Buswell, 1942
4,55	8,342	В. Я. Еременко, 1955 г.
4,71	8,06	Справочник химика, 1952 г.
5,368	8,271	C. Troilius, 1958, G. Bianucci, L. L. Chiringhelli, 1960
2,884	8,54	
5,242	8,28	P. M. Гаррелс, 1962 г.
3,972	8,416	C. С. Заводнов, 1965 г.
4,467	8,35	L. G. Sillen, 1961
4,009	8,397	D. Langmuir, 1968
4,571	8,34	P. M. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, 1968 г.
4,266	8,37	H. C. Helgeson, 1969
4,365	8,36	[24]

Установить равновесие между кальцитом и его водным раствором сложно вследствие низкой скорости растворения  $\text{CaCO}_3$  и распространения в системе  $\text{CaCO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  пресыщения.

Опубликованные значения произведения растворимости кальцита многочисленны, но очень разноречивы (табл. 3).

Разница между максимальным и минимальным значениями произведения растворимости кальцита, приведенными в табл. 3, превышает половину порядка величины. Следовательно, при одинаковых исходных аналитических данных в зависимости от величины произведения растворимости  $\text{CaCO}_3$ , принятой для оценки степени насыщения природных вод, могут быть получены различные результаты: агрессивные по отношению к карбонату кальция воды отнесены к неагрессивным и наоборот.

В настоящее время широкое и все увеличивающееся применение методов термодинамики к исследованию состава подземных вод и изучению процесса растворения карбонатных пород в районах гидротехнического, жилищного и гражданского строительства вызывают необходимость критического пересмотра работ по изучению растворимости кальцита с целью расчета величины его произведения растворимости. Несмотря на то, что подавляющее большинство исследований растворимости карбоната кальция было выполнено более 30 лет назад, до сих пор не имеется сводной работы, где были бы обобщены результаты всех экспериментальных

Значения констант карбонатно-кальциевого равновесия

Термохимические константы			Произведения растворимости кальцита ( $-\lg K_c$ )	Литературный источник
$-\lg K_{CO_2}$	$-\lg K_1$	$-\lg K_2$		
1,464 —	6,351 —	— 10,329	8,415	H. S. Harned, R. Davis, 1943 H. S. Harned, S. R. Sholes, 1941
1,47	6,362	10,328	8,397	D. D. Wagman et al., 1965

исследований. Автор собрал и проанализировал материалы по растворимости карбоната кальция в чистой воде, в растворах солей, в природных водах и в искусственных растворах типа природных вод.

Отдельные составляющие карбонатной системы находятся в зависимости, определяемой константами диссоциации угольной кислоты, коэффициентом ее растворимости, произведением растворимости  $CaCO_3$  и стехиометрическими соотношениями, в частности уравнением электронейтральности. Это позволяет охарактеризовать карбонатное равновесие путем непосредственного определения некоторых его составных частей и косвенного вычисления остальных величин. Точность результатов, найденных по уравнениям, описывающим карбонатную систему, зависит как от точности экспериментальных данных, так и от надежности принятых значений термохимических констант, используемых при вычислениях.

Влияние различных значений термохимических констант на величины произведений растворимости  $K_c$ , рассчитанных на основании одних и тех же экспериментальных данных, по Д. Лангмюру [48], показано в табл. 4.

Расхождения между приведенными значениями констант незначительны, но при расчетах они приводят к различным результатам. Автор считает, что значения констант, полученные в 1965 г., являются более точными, поэтому они используются для расчетов в этой работе.

Экспериментальные работы по растворимости проводились в трех системах: 1)  $P_{CO_2}$  и  $mCa^{2+}$ ; 2) pH и  $mCa^{2+}$ ; 3)  $P_{CO_2}$  и pH.

Расчет произведения растворимости на основании опытных работ проводят двумя методами: экстраполяцией и расчетом по данным системы измерений равновесного состояния.

Первый метод используется при наличии достаточных экспериментальных определений растворимости, отвечающих состоянию

равновесия в широком интервале давлений углекислоты. При выполнении этого условия значение произведения растворимости  $K_c$  может быть определено экстраполяцией произведения молярной растворимости до бесконечного разведения раствора. Этот метод может быть применен при оценке величины произведения растворимости, полученной из данных при исследовании системы в параметрах  $P_{CO_2}$  и  $mCa^{2+}$ , в связи с тем, что именно при изучении растворимости в этой системе имеется достаточное количество данных.

Второй метод основан на расчете произведения растворимости для каждой системы измерений равновесия растворения до установления равновесного состояния. Это дает возможность проанализировать экспериментальные данные, выявить точность полученных измерений и оценить возможность наличия систематических отклонений, обусловленных изменением условий в процессе проведения исследований.

Измерения в системе  $P_{CO_2}$  и  $mCa^{2+}$ . Расчеты произведения растворимости кальцита в этой системе проводили по данным опытных работ и выполняли по уравнениям (1)–(4), (10)–(18). Растворителями являлись чистая вода, слабоконцентрированные растворы NaCl, природные поверхностные воды и синтетические искусственные растворы типа природных вод.

Произведения растворимости кальцита ( $-\lg K_c$ ) в чистой воде приведены в табл. 5 и на рис. 1.

Расположение точек на графике (см. рис. 1) показывает значительный их разброс, что не дает возможности выполнить интерполяцию полученных опытных данных к нулевой ионной силе.

Поэтому целесообразно проанализировать результаты экспериментальных работ, показанных в табл. 5. В целом отмечается тенденция к возрастанию значений произведения растворимости кальцита ( $-\lg K_c$ ) с увеличением ионной силы раствора (давления углекислоты). Исключение составляет единственное измерение Х. Л. Бакстрома (младшего), оказавшееся минимальным. Значения произведения растворимости кальцита, полученные Г. Фриаром и Дж. Джонстоном в первых трех опытах при низких парциальных давлениях углекислоты, видимо, завышены, так как они значительно превышают замеры опытов Э. Б. Штерниной и Е. В. Фроловой, полученные ими при парциальных давлениях  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $1,26 \cdot 10^{-3}$  МПа, близких к условиям первых трех измерений Г. Фриара и Дж. Джонстона. При более высоких парциальных давлениях углекислоты отклонения в измерениях, выполненных этими исследователями, становятся меньше. С другой стороны, существенно отклоняются и два измерения русских исследователей, которые оказались аномально высокими. Если же исключить из расчетов рассмотренные данные шести опытов, то среднее значение для 13 опытов составит  $\lg K_c = -8,396$ . Следовательно, оно практически не изменилось от приведенного в таблице, где были использованы результаты всех опытов.

Произведения растворимости кальцита в чистой воде при 25 °С  
и общем давлении 0,1 МПа

$P_{CO_2}$ , 0,1 МПа	$Ca^{2+}$ , $10^3$ моль/л	$\rho \cdot 10^{-3}$	$-\lg K_c$	Литературный источник
1,00	9,43	28,3	8,362	H. L. Ir. Backstrom, 1921
0,00031	0,52	1,57	8,369	G. H. Frear, J. Johnston, 1929
0,00038	0,56	1,69	8,365	
0,00093	0,76	2,29	8,363	
0,00334	1,17	3,52	8,382	
0,00690	1,51	4,54	8,382	
0,0160	2,01	6,03	8,400	
0,0432	2,87	8,61	8,400	
0,1116	4,03	12,1	8,409	
0,9684	8,91	26,7	8,413	
0,0013	0,8	2,4	8,385	
0,9555	9,12	27,4	8,436	
0,00126	0,82	2,47	8,394	Э. Б. Штернина Е. В. Фролова, 1952
0,0602	3,27	9,81	8,388	
0,0985	3,71	11,1	8,453	
0,5406	7,30	21,9	8,399	
0,9665	9,10	27,3	8,389	
0,0012	0,81	2,44	8,396	О. К. Янатьева, 1954
0,97	8,98	26,9	8,408	
		Среднее	8,397±0,002	

Для вычисления произведения растворимости карбоната кальция в растворах NaCl использованы результаты опытных работ по В. М. Левченко и В. В. Бекман. Исходные данные экспериментов, в которых ионная сила растворов не превышала  $5,5 \cdot 10^{-3}$ , и результаты расчетов приведены в табл. 6.

Величина произведения растворимости по данным первого опыта значительно ниже, чем остальных, и вызывает сомнение. Если эти данные исключить, то по результатам оставшихся четырех измерений среднее значение  $-\lg K_c$  составит 8,3764.

Расчеты растворимости карбоната кальция в природных поверхностных водах и синтетических искусственных растворах типа природных вод выполнены по данным опытных работ В. Я. Еременко (табл. 7).

Таблица 6

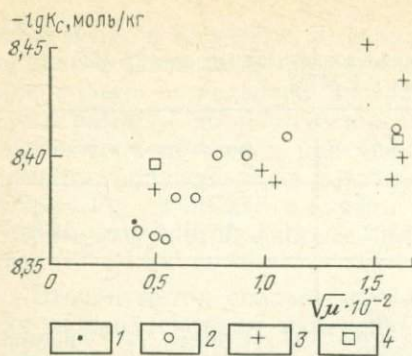


Рис. 1. График произведений растворимости кальцита  $lg K_c$ , рассчитанных по данным Х. Л. Бакстрема (1), Г. Х. Фриара и Дж. Джонстона (2), Э. Б. Штерниной и Е. В. Фроловой (3), О. К. Янатьевой (4)

Величины произведения растворимости кальцита в слабо концентрированных растворах

$P_{CO_2}, 10^3 \text{ Па}$	$Ca^{2+}, 10^4 \text{ моль/л}$	$\mu \cdot 10^{-3}$	$-lg K_c$
0,0009	6,0	1,9	8,6369
0,0008	7,0	2,0	8,3883
0,0009	7,0	2,1	8,4422
0,0007	7,0	2,1	8,3331
0,0087	17,0	5,5	8,3417
Среднее			8,4284

Несколько завышенное среднее значение произведения растворимости, возможно, обусловлено использованием сравнительно мелких кристаллов искусственно полученного кальцита, размер которых был около  $2 \cdot 10^{-2}$  см.

Таблица 7

Величины произведения растворимости кальцита в природных поверхностных водах и однотипных искусственных синтетических растворах

$P_{CO_2}, 0,1 \text{ МПа}$	$Ca^{2+}, 10^3 \text{ моль/л}$	$\mu \cdot 10^{-3}$	$-lg K_c$
0,00422	1,25	1,1	8,3093
0,00422	1,20	1,1	8,3775
0,00422	1,30	6,0	8,3883
0,00626	1,35	4,08	8,4745
0,00626	1,45	4,76	8,3943
0,0153	1,9	4,0	8,4127
0,0153	2,2	6,0	8,2625
0,0602	2,85	4,0	8,4793
0,0602	3,45	6,0	8,2709
0,0795	3,35	4,08	8,3942
0,0795	3,70	1,1	8,1956
0,0795	3,95	6,0	8,2153
Среднее			$8,3478 \pm 0,03$

Таблица 8

Произведение растворимости кальцита в чистой воде

$m Ca^{2+} \cdot 10^3$	pH	$\mu \cdot 10^{-4}$	$-lg K_c$
0,268	8,93	8,25	8,358
0,190	9,28	5,99	8,354
0,164	9,44	5,25	8,359
0,163	9,47	5,22	8,359
0,163	9,48	5,24	8,339
0,156	9,51	5,01	8,372
0,142	9,67	4,64	8,352
0,140	9,71	4,59	8,351
0,134	9,84	4,40	8,333
0,133	9,88	4,40	8,348
0,132	9,90	4,37	8,352
Среднее			$8,352 \pm 0,02$

Произведение растворимости кальцита в чистой воде, по Д. Лангмюру

$P_{CO_2}$ , 0,1 МПа	pH	Число опытов	$\mu \cdot 10^{-2}$	$-\lg K_c$	Литературный источник
0,97	6,02	1	2,61	8,44	R. M. Garrels и др., 1960 г.
0,97	6,035	3	2,60	8,40	D. Langmuir 1968 г. То же
	6,03	1	2,67	8,41	
0,97	6,03	3	2,67	8,41	R. A. Berner, 1967 г.

Э. Б. Штернина и Е. В. Фролова для изучения растворимости использовали природный исландский шпат высокой чистоты. Размер частиц превышал  $5 \cdot 20^{-1}$  мм.

Измерения в системе pH и  $mCa^{2+}$ . Расчеты произведения растворимости кальцита *в чистой воде*, по данным опытных работ Г. Грезеса и М. Бассета, выполнены по уравнениям (1), (4), (5), (7), (8) Д. Лангмюром (табл. 8).

Относительно большое расхождение между значениями произведения растворимости кальцита, измеренное в этой системе, по сравнению с величиной  $K_c$ , полученной из измерений растворимости через  $P_{CO_2}$  и  $mCa^{2+}$ , может быть обусловлено утечкой KCl из каломельного электрода во время измерений pH или, что более вероятно, влиянием размера частиц кальцита: была исследована растворимость частиц кальцита размером менее 200 меш, это и могло способствовать более высокой растворимости.

Измерения в системе  $P_{CO_2}$  и pH. Расчеты произведения растворимости кальцита *в чистой воде* сделаны по уравнениям (12)—(16), (18), (20)—(26) и даны в табл. 9.

Изучение растворимости кальцита в системе  $P_{CO_2}$  и pH дает менее надежные результаты, так как на точность их измерений оказывает влияние целый ряд причин, и поэтому расчет величины произведения растворимости, как правило, приводит к заниженной оценке растворимости. Таким образом, за наиболее точную оценку произведения растворимости кальцита в чистой воде следует принять величину  $\lg K_c = -8,397$ , полученную на основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по исследованию растворимости кальцита в системе  $P_{CO_2}$  и  $mCa^{2+}$ .

Произведение растворимости кальцита по данным свободных энергий образования. Для реакции  $CaCO_{3, \text{тверд}} = Ca_{\text{водн}}^{2+} + CO_{3, \text{водн}}^{2-}$ .

## Произведение растворимости кальцита по данным стандартных свободных энергий

Свободная энергия $\Delta F^0$ , Дж/моль			реакции	Произведение растворимости кальцита, моль	Литературный источник
компонентов					
$\text{Ca}^{2+}$ водн	$\text{CO}_3^{2-}$ водн	$\text{CaCO}_3$ тверд			
-554,82	-529,91	1132,66	47,93	-8,36	Г. Б. Наумов и др., 1971 г. D. D. Wagman и др., 1965 г., D. Langmuir, 1968 г.
-555,87	-529,91	1133,92	48,14	-8,401	

$$\Delta F^0_{\text{реак}} = -\Delta F^0_{\text{обр}} \text{Ca}^{2+} - \Delta F^0_{\text{обр}} \text{CO}_3^{2-} + \Delta F^0_{\text{обр}} \text{CaCO}_3.$$

Величины произведения растворимости кальцита, вычисленные из данных свободных энергий, приведены в табл. 10.

Таким образом, расхождение между величинами произведений растворимости кальцита, полученными на основании экспериментальных работ в системе  $P_{\text{CO}_2}$  и  $m\text{Ca}^{2+}$  ( $\lg K_c = -8,397$ ) и вычисленными по данным свободных энергий ( $\lg K_c = -8,401$ ), очень незначительно и за оценку произведения растворимости может быть принята величина  $\lg K_c = -8,400$ .

Возможность влияния комплексообразования на оценку величины произведения растворимости кальцита может быть показана на основании изучения состояния карбонатно-кальциевого равновесия в речных водах, проведенного В. В. Красинцевой. Так, расчет равновесия, произведенный Б. Н. Рыженко на ЭВМ с учетом комплексообразования компонентов состава пробы воды р. Оки (минерализация 0,45 г/л, состав гидрокарбонатный магниево-кальциевый), показал, что величина произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  составила  $1,8 \cdot 10^{-8}$ , а без учета форм миграции величина произведения активностей кальция и карбоната была равна  $1,7 \cdot 10^{-8}$ . Следовательно, комплексообразование практически не оказывает влияния на оценку карбонатно-кальциевого равновесия даже в более минерализованных речных водах, которые являются к тому же пересыщенными по отношению к кальциту. Таким образом, за величину произведения растворимости кальцита следует принять значение  $\lg K_c = -8,40$ .

Произведение растворимости доломита. Экспериментальное изучение растворимости доломита проводилось в системе дистиллированная вода — доломит и в системе разведенные растворы соли  $\text{MgCl}_2$  — доломит. Полученная из данных опытных работ оценка произведения растворимости доломита равна  $-17,05 \pm 0,3$ ,  $\lg K_d$  при 25 °С, рассчитанной из значений теплоты растворения и изменений энтропии для стандартных условий [47].

Произведение растворимости гипса при 25 °С

Произведение растворимости гипса		Литературный источник
$K_g \cdot 10^5$	$-\lg K_g$	
2,50	4,60	F. S. Nakayama et al., 1967
2,40	4,62	R. M. Garrels, F. T. Mackenzie, 1967
2,45	4,61	[10]
2,45	4,61	[45]

Произведение растворимости гипса. При оценке степени насыщения вод гипсом используются значения произведения растворимости гипса  $\lg K_g$  (табл. 11). Расхождения в величинах произведения растворимости обусловлены использованием результатов экспериментальных исследований по растворимости гипса в растворах NaCl, а не в чистой воде или устаревших термодинамических данных, что и привело к получению более высоких значений. По-видимому, за величину произведения растворимости  $\lg K_g$  следует принять  $-4,60$ .

Известно большое количество данных по растворимости силикатных и алюмосиликатных минералов. Однако сложный характер взаимодействия таких минералов с водой и водными растворами, происходящий на первом этапе по типу инконгруэнтного растворения с образованием минералов промежуточного состава, а при длительном контакте с водными растворами приближающийся к конгруэнтному, является причиной расхождений в величинах произведений растворимости, полученных в результате исследований. Сопоставление термодинамических данных, полученных при изучении преобразования пород в различных условиях, также показывает существенные отклонения в величинах полученных констант, и это не позволяет использовать их для получения количественных оценок. В связи с этим принято составлять качественные диаграммы, на которых состояния равновесия между минералами глин и водными растворами определяются по соотношениям активностей растворенных компонентов.

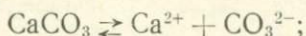
### КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Изучение скорости растворения карбоната кальция проводилось многими исследователями. Экспериментальные работы в подавляющем большинстве состояли в измерении массы растворенного кальцита на единицу площади при соответствующих условиях. Гораздо меньше исследований было посвящено изучению процессов, которые определяют скорость растворения кальцита. Этот вопрос был освещен В. М. Гортиковым, Л. И. Пантелеевой,

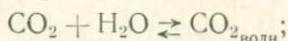
И. Е. Орловым, Э. Б. Штерниной, Е. В. Фроловой, П. К. Уэйлу и др.

Процесс растворения кальцита состоит из четырех стадий:

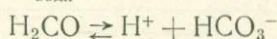
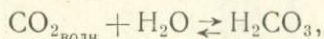
1) диссоциации кальцита на поверхности раздела твердой и жидкой фаз



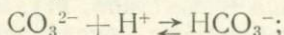
2) растворения газообразной  $\text{CO}_2$  в воде



3) образования и диссоциации угольной кислоты



и реакции между ионами карбоната и водорода, в результате которой образуется ион бикарбоната



4) переноса ионов в растворе в направлении выравнивания градиентов концентраций.

Знание, какая из стадий процесса растворения является определяющей скоростью растворения кальцита, имеет большое значение при решении многих практических вопросов и в том числе развития карста.

Рассмотрим результаты проведенных работ. Изучение В. М. Гортиковым растворимости кальцита в воде, насыщенной углекислотой, показало, что при возрастании скорости потока воды скорость растворения кальцита стремится к некоторому предельному значению, определяемому скоростью гидратации  $\text{CO}_2$ . Опытами И. Е. Орлова, Э. Б. Штерниной и Е. В. Фроловой установлено, что в дистиллированной воде при условии медленного пропускания через нее углекислоты равновесие между концентрацией ионов водорода и угольной кислоты (стадии 2 и 3) наступает медленно. В опытах П. К. Уэйла спектрально чистый кальцит в виде тонкого порошка добавлялся к 1 л дистиллированной воды, через которую энергично пропускалась  $\text{CO}_2$ . Раствор интенсивно перемешивался. Опыт проводился при температуре  $25 \pm 1$  °С. В результате было установлено, что 90 %-ное насыщение раствора произошло в течение 22 мин. На основании результатов опыта и изучения скорости растворения кальцита в условиях движения ненасыщенной воды в капиллярах известняка П. К. Уэйл пришел к выводу, что скорость растворения контролируется скоростью диффузионного переноса растворенных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  от поверхности известняка и что в нормальных условиях подземные воды, циркулирующие в порах пород, очень быстро становятся насыщенными по отношению к известняку, и поэтому растворение может происходить только в месте, где вода впервые проникает в породу. Такие выводы противоречили существованию не насыщенных по отношению к известнякам подземных вод, наличию подземных карстовых пещер, долин

в толщах известняков и не подтвердились последующими исследованиями. На основании лабораторных экспериментов, теоретических расчетов и наблюдений за растворением минералов установлено, что при выветривании полевого шпата на поверхности земли, растворении биогенных  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в глубоких водах моря растворение контролируется скоростью поверхностных реакций. Это дает возможность заключить, что при низкой температуре процесс растворения минералов контролируется также скоростью поверхностной реакции, а не скоростью течения раствора или диффузией, происходящей на поверхности зерен минерала [44, 49].

### **ОСОБЕННОСТИ БИКАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ И БИКАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВО-МАГНИЕВЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Отличительной чертой бикарбонатно-кальциевых растворов является чрезвычайно медленное установление равновесия и большая устойчивость пересыщенных растворов, которые известны очень давно.

Принято считать, что выделение твердой фазы из растворов происходит, как только в них оказывается превзойденным термодинамическое произведение растворимости данного вещества.

Во многих работах по изучению растворимости  $\text{CaCO}_3$  в воде отмечалось, что в системе  $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$  образуются устойчивые пересыщенные растворы, из которых в условиях отсутствия центров кристаллизации вызвать хемогенное осаждение кальцита чрезвычайно трудно. Процесс осаждения карбоната кальция из пересыщенных растворов происходит очень медленно и при этом практически никогда не снимается полная величина пересыщения, а лишь более или менее значительная часть его.

Наличие пересыщенных по отношению к карбонату кальция водных растворов известно как среди поверхностных, так и среди подземных вод. Это привлекло внимание многих исследователей, изучавших и изучающих причины образования пересыщенных бикарбонатом кальция водных растворов. В речных водах одним из стабилизаторов пересыщенных растворов является органическое вещество гумусового происхождения, которое адсорбируется мельчайшими кристаллами кальцита, затрудняя их рост. При достижении значительных пересыщений карбонат кальция начинает выделяться в осадок, увлекая с собой органическое вещество. Причиной устойчивости значительных пересыщений речных вод бикарбонатом кальция, вероятно, является чрезвычайно малая концентрация в растворе ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в условиях сложного многоступенчатого равновесия. Опытами установлено, что, несмотря на резкое повышение величин рН, повлекшее к большому росту пересыщения воды бикарбонатом кальция (до 58 раз), выпадения осадка карбоната кальция не наблюдалось.

Наличие ионов магния, натрия, сульфата и хлора задерживает в 1,2—1,6 раза осаждение карбоната кальция из сложных растворов солей по сравнению с чистыми растворами гидрокарбоната кальция. Стабильность растворов гидрокарбоната кальция при добавлении к ним органических веществ возрастает. Хемогенное выделение карбоната кальция в природных поверхностных водах и искусственных растворах, имеющих различный ионный состав в интервале минерализации 0,4—1,4 г/л и содержание органических веществ от 4 до 32 мг  $O_2$ /л (по химическому потреблению кислорода), в условиях отсутствия центров кристаллизации начинается лишь при величинах рН выше 8,70 с не менее чем 10-кратной степенью пересыщенности воды по отношению к  $CaCO_3$ .

Почти полвека назад стало известно, что соли кальция в растворах, не содержащих деятельно развивающихся бактерий, гораздо устойчивее, чем в присутствии микроорганизмов, изменяющих физико-химический режим морских и пресных вод. Осаждение кальцита является процессом, сопровождающим жизнедеятельность очень многих бактерий. Влияние бактерий состоит в выделении аммиака за счет гниения белковых азотсодержащих веществ и денитрификации нитратов. Аммиак подщелачивает водный раствор, что сопровождается осадкой карбоната кальция из раствора. Под влиянием фотосинтеза и выставленных на свет водных растворах бикарбоната кальция на растительных объектах появлялся осадок карбоната кальция. Неодинаковая интенсивность фотосинтеза не только у разных растений, но и в разных частях одного и того же растения или в разных частях одной и той же клетки является причиной различной интенсивности отложений карбоната кальция. Осаждение карбоната кальция под влиянием растений обусловлено извлечением растениями свободной  $CO_2$  из водного раствора, что вызвало понижение ее парциального давления, распад бикарбонатов кальция на карбонат кальция и свободную  $CO_2$  и увеличение рН. Осаждение карбоната кальция на растениях в результате биогенного процесса происходит как из насыщенных растворов, так и из ненасыщенных гидрокарбонатом кальция растворов, а не является физико-химическим выпадением осадка из раствора.

Наличие в водохранилищах пересыщенных по отношению к карбонату кальция вод обусловлено влиянием фотосинтеза на состоянии карбонатно-кальциевого равновесия, способствующего установлению метастабильного равновесия.

В открытом океане ионы магния замедляют спонтанное осаждение карбоната кальция из пересыщенной морской воды. Лимонная кислота и неорганические фосфаты также оказывают замедляющее влияние, а стеариновая кислота не обнаруживает ингибирующего действия на осаждение карбоната кальция. Органическое вещество также действует как ингибитор осаждения карбоната кальция. Физико-химическое осаждение карбоната кальция из морских вод происходит на Багамской банке, где этому процессу способствует обилие ядер конденсации.

В местах выхода на поверхность земли восходящих минеральных или термальных вод установлено отложение карбоната кальция, которое вызвано быстрым падением давления свободной  $\text{CO}_2$ , происходящим при транзите этих вод со значительных глубин, где содержание свободной  $\text{CO}_2$  значительно выше. В результате дегазации уголекислоты в атмосферу и увеличения рН вода источников становится пересыщенной гидрокарбонатом кальция, что приводит к выпадению кальцита в осадок.

Достаточно хорошо известны случаи подземного осаждения кальцита из водных растворов в результате резкой отдачи растворенной уголекислоты в атмосферу при незначительном изменении температуры. Такой механизм образования карбоната кальция доказан непосредственными минералогическими определениями: изучение своеобразных карбонатных образований в карстовых полостях и пещерах показало, что порода состоит из мономинерального кальцита с преобладанием игольчатой разновидности. Морфология кристаллов свидетельствует об их свободном и быстром росте из пересыщенных гидрокарбонатом кальция водных растворов, циркулирующих по трещинам в известняках.

Исследованиями карбонатно-кальциевого и карбонатно-кальциево-магниевого равновесия в системах подземная вода — порода — газы в районах распространения известняков, доломитов и карбонатных глинисто-песчаных отложений установлено наличие вод, являющихся пересыщенными по отношению к кальциту и доломиту.

Состояние пересыщения части природных вод по отношению к кальциту выявлено в поверхностных и межпластовых водах каменноугольных отложений Московской синеклизы [15]. Изучение геохимии подземных вод в карбонатных породах Центральной Пенсильвании и в других районах территории США показало, что большой процент вод является пересыщенным по отношению к кальциту и доломиту.

Наличие пересыщенных по отношению к кальциту природных поверхностных и подземных вод вызвало сомнение в правильности применения результатов лабораторных исследований по растворимости кальцита в водных растворах уголекислоты для расчетов карбонатных равновесий к системе природная вода — карбонатная горная порода — растворенная уголекислота. В связи с этим В. Я. Еременко была проведена лабораторная работа по изучению растворимости кальцита при различных парциальных давлениях  $\text{CO}_2$  и  $25^\circ\text{C}$  в речных и грунтовых водах, а также синтетических растворах, имеющих такой же ионный состав, что и природные воды. Опыты с синтетическими растворами ставились для исключения влияния тех составных частей, которые присутствовали в природных водах, — в частности органических веществ. Параллельно с экспериментальным изучением растворимости карбоната кальция в природных водах теоретически вычислялось произведение активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в природных водах при тех же давлениях уголекислоты, которые применялись при опытных

работах. Расхождения между экспериментальными данными и результатами расчетов для природных вод оказались примерно в тех же пределах, что и для растворов более простого состава, которые ранее в лабораторных условиях исследовались Э. Б. Штерниной, Е. В. Фроловой.

Это подтвердило правомерность использования данных экспериментальных работ по растворимости кальцита в водных растворах уголекислоты для исследования карбонатно-кальциевого равновесия в природных водах.

Ряд исследований проводился с целью выявления и исключения источников погрешностей, которые могли привести к неправильной оценке насыщения природных вод по отношению к карбонату кальция. В результате установлено, что наиболее вероятными причинами, приводящими к занижению произведения активностей ионов карбоната и кальция, являются не полевые, а лабораторные определения рН и концентрации ионов в пробах подземных вод, отсутствие замеров температуры вод или неучет температурного изменения произведения растворимости кальцита и доломита, игнорирование наличия ионных пар и комплексов, завышения значения произведения растворимостей кальцита и доломита и констант диссоциации угольной кислоты. Рассмотрим влияние этих причин на точность расчетов. Наибольшая погрешность в расчетах равновесий характерна для лабораторных определений рН. Так, при интервале от 5 до 120 дней между полевыми и лабораторными замерами разница в определениях рН колебалась соответственно от 0,0 до 2,8. Из этого следует, что точность лабораторного измерения рН находится в прямой зависимости от длительности периода между полевыми и лабораторными определениями, т. е. к лабораторным определениям следует относиться критически. Значение рН имеет наибольшее влияние на величину произведения активностей ионов кальция и карбоната. Величина погрешности определения рН вызовет отклонение произведения активностей ионов кальция и карбоната на такую же величину.

Из главных компонентов состава подземных вод другим наиболее неустойчивым соединением является ион  $\text{HCO}_3^-$ , поэтому для этого иона расхождения между полевыми и лабораторными определениями могут быть достаточно существенными. Проведенные исследования показали, что максимальная разница между указанными определениями составила 26 мг/л. Для вод с низким уровнем иона  $\text{HCO}_3^-$  отклонение концентрации в 26 мг/л составит примерно 10 %, влияние этого отклонения в концентрации иона  $\text{HCO}_3^-$  на значение произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  приведет к повышению логарифма его значения на минус 0,047. В водах с высоким содержанием иона гидрокарбоната изменение концентрации его на 26 мг/л составит около 1 %. Влияние указанного изменения концентрации иона  $\text{HCO}_3^-$  на величину произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  вызовет повышение логарифма его на минус 0,0035 и будет ничтожно малым.

Некоторое сомнение вызывает корректность определения концентрации иона гидрокарбоната или щелочности по применяемому методу титрования соляной кислоты. Одновременно с гидрокарбонатом в реакции нейтрализации могут принимать участие соли и других слабых неорганических и органических кислот, которые содержатся в природных водах наряду с угольной кислотой. Тогда за концентрацию иона гидрокарбоната будет принято суммарное содержание всех анионов солей слабых кислот, что, естественно, приведет к завышению концентрации иона гидрокарбоната и при термодинамических расчетах карбонатно-кальциевого равновесия вызовет завышение величины произведения активностей ионов кальция и карбоната. Это может привести к отнесению в пересыщенные по отношению к кальциту тех природных вод, в которых в действительности значение произведения активностей ионов кальция и карбоната будет выше и, возможно, не будет отклоняться от произведения растворимости кальцита. Однако против такого довода можно выдвинуть два положения: метастабильное состояние пересыщения установлено при опытных работах с растворами синтетического химически чистого кальцита и углекислоты в бидистилляте, где присутствие других соединений (в том числе и солей слабых кислот) совершенно исключено; величина произведения активностей ионов кальция и карбоната в пересыщенных природных водах часто на порядок и более превышает величину произведения растворимости кальцита. Такое большое пересыщение вод по отношению к карбонату кальция не может быть результатом завышения концентрации иона гидрокарбоната из-за несовершенства методики его аналитического определения. Как показано выше, в природных водах содержание иона  $\text{HCO}_3^-$  в которых варьируется от 260 до 26 000 мг/л, расхождения в аналитических определениях концентрации этого иона, составляющие 26 мг/л, оказывают искажающее влияние на величину логарифма произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , равное лишь сотым и тысячным долям единицы.

Следующей возможной причиной завышения степени насыщения подземных вод гидрокарбонатом кальция может явиться недоучет других (кроме ионной) форм нахождения и миграции веществ в растворе. Подземные воды являются сложными многокомпонентными системами, в которых элементы находятся в различных состояниях: в виде диссоциированных ионов и ассоциированных комплексных соединений. Результаты аналитических определений выражают суммарные концентрации ионных форм и комплексных соединений [14]. Последние обладают различной степенью устойчивости. Содержание комплексов возрастает с увеличением минерализации подземных вод и оказывает влияние на растворение твердых минералов. Использование аналитических концентраций компонентов при расчетах степени насыщения подземных вод по отношению к кальциту, гипсу и др. приводит к завышенным оценкам.

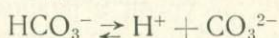
В настоящее время в гидрохимии химический состав природных вод принято показывать в виде концентрации ионов. Однако в природных водах, как и в растворах электролитов, взаимодействие между противоположно заряженными ионами с образованием ионных пар и комплексных соединений усиливается с возрастанием минерализации воды. Состав комплексов определяется химической природой взаимодействующих ионов и условиями взаимодействия [36].

Детально влияние образования ионных пар на степень насыщения природных вод карбонатом кальция разобрано в работе [20]. Для природных вод с ионной силой 0,017—0,035 сделаны расчеты степени насыщения вод по отношению к  $\text{CaCO}_3$  с учетом и без учета образования ионных пар. С учетом образования пар примерно в 50 % расчетов вода оказывается не насыщенной карбонатом кальция, а без учета ионных пар все пробы воды оказались пересыщенными (произведение активностей ионов кальция и карбоната изменялось от  $10^{-1,7}$  до  $10^{-8,1}$ ). Однако опытная проверка путем внесения  $\text{CaCO}_3$  в воду показала, что только в одном (из 20) опыте щелочность не изменилась, а во всех остальных концентрация  $\text{HCO}_3^-$  понизилась, что свидетельствует о насыщенности и пересыщенности вод по отношению к  $\text{CaCO}_3$ . Таким образом, показана недостаточная точность констант устойчивости ионных пар как для пресных, так и морских вод и экспериментально подтверждена гипотеза диссоциации солей в природных водах и наличие пересыщенных по отношению к карбонату кальция вод.

Влияние комплексообразования на состояние карбонатно-кальциевого равновесия пресных природных вод еще мало изучено. В речных водах центральных районов европейской части СССР влияние комплексообразования, рассчитанного для всех растворенных компонентов, на состояние карбонатно-кальциевого равновесия очень незначительно. Произведение активностей ионов кальция и карбоната с учетом комплексообразования составило  $1,8 \cdot 10^{-8}$ , а без учета комплексов оно было равно  $1,7 \cdot 10^{-8}$  [15]. Так расчеты величины произведения активностей ионов кальция и карбоната, выполненные из аналитических концентраций компонентов состава маломинерализованных вод (до 5 г/л), приводят к повышению логарифма его значения на минус 0,3—0,4, по сравнению с расчетами, в которых использовались концентрации ионных форм компонентов. Расчеты выполнены на ЭВМ по программе Г. А. Соломина.

Характерной особенностью бикарбонатно-кальциевых растворов является их свойство очень медленно приспосабливаться к изменениям среды: состояние пересыщения сохраняется длительное время и раствор не отдает или очень слабо отдает вещество в осадок. При этом присутствие твердого кальцита, находящегося в контакте с пересыщенным раствором, не препятствовало избытку бикарбоната кальция оставаться в растворе в течение продолжительного времени.

Длительности существования пересыщенных гидрокарбонатом кальция растворов и их устойчивости способствуют буферные свойства этих растворов, которые смягчают влияние, вызываемое изменением количества углекислоты в воде. В природных водах содержание углекислоты не является постоянным, а меняется даже в течение суток, что обусловлено изменением температуры и давления. Для поверхностных природных вод большое значение на концентрацию углекислоты оказывает различная интенсивность фотосинтеза донных и прибрежных водорослей. Удаление  $\text{CO}_2$  из воды должно сопровождаться резким повышением рН, в действительности же рН повышается очень незначительно, так как после удаления  $\text{CO}_2$  и понижения концентрации  $\text{H}^+$  часть оставшихся  $\text{HCO}_3^-$  ионов распадается:



с образованием  $\text{H}^+$  ионов, которые частично и восполняют дефицит этих ионов. В случае повышения давления  $\text{CO}_2$  над раствором произойдет увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в растворе и появится избыточное количество ионов  $\text{H}^+$ , которое вызовет понижение рН. Часть ионов  $\text{H}^+$  вступит в реакцию с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ . В результате действие образовавшихся ионов  $\text{H}^+$  будет в значительной степени скомпенсировано и рН раствора понизится очень незначительно.

В процессе выделения избыточного количества бикарбоната кальция из пересыщенных растворов происходит распад  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  по реакции  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

В результате образуется твердый  $\text{CaCO}_3$  и газообразная  $\text{CO}_2$ , которая должна выделиться из раствора. Удаление углекислоты из раствора в атмосферу является очень медленным процессом, идущим по диффузионной кинетике, и подавляющая часть выделившейся в раствор углекислоты увеличивает ее давление в растворе, что вызовет частичное растворение  $\text{CO}_2$  в воде, в результате чего произойдет растворение части выпавшего в осадок  $\text{CaCO}_3$ .

Выделение избытка твердой фазы карбоната кальция из пересыщенного раствора бикарбоната кальция происходит не вследствие простого осаждения, а в ходе химической реакции разложения растворенного бикарбоната кальция. Скорость этого процесса определяется скоростью разложения бикарбонатного иона на карбонатный и водородный ионы, и, следовательно, достижение равновесия из пересыщенного раствора зависит от скорости реакции, обратной растворению. Выполненные Э. Б. Штерниной и Е. В. Фроловой опыты и расчеты скорости по уравнению мономолекулярной реакции показали, что скорости прямой и обратной реакций как в воде, так и в растворе, насыщенном  $\text{NaCl}$ , оказались одинаковыми. Следовательно, процессы растворения кальцита и разложения бикарбонатного иона идут не по диффузионной кинетике, а в результате химической реакции, так как если бы процессом растворения управляла диффузия, то присутствие твердого  $\text{NaCl}$  отразилось бы на константе растворения кальцита или разложения бикарбоната кальция в насыщенном растворе.

На основании лабораторного изучения кинетики осаждения карбоната кальция в системе  $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—CaCO}_3$  при давлении  $\text{CO}_2$ , изменявшемся в пределах от  $3 \cdot 10^{-3}$  до 1 МПа, и температурах 10; 30 и 50 °С Ф. Турнером были выделены две стадии: латентная, в течение которой раствор находился в метастабильном состоянии, и стадия осаждения. Было отмечено существенное влияние магния на длительность латентной стадии.

## **МОСКОВСКИЙ АРТЕЗИАНСКИЙ БАССЕЙН** **(район г. Москвы)**

История изучения пресных подземных вод территории Москвы насчитывает уже более ста лет. Огромное число работ посвящено вопросам водоснабжения, ресурсов и режима грунтовых и напорных подземных вод. Однако характер изменения урванного и химического режима подземных вод под влиянием искусственных факторов освещен недостаточно. Основное внимание исследователей было обращено на ухудшение состава подземных вод за счет очагового загрязнения, проникающего с поверхности земли или из грунтового горизонта.

Первая характеристика подземных вод Москвы дана А. Петуниковым в 1879 и 1882 гг. Им описаны условия распространения и химический состав грунтовых вод Москвы. В 1890 г. С. Н. Никитиным дано описание гидрогеологических условий верхне- и среднекаменноугольных водоносных горизонтов. Им отмечено, что в Замоскворечье ни из одной скважины не поступала самоизливающаяся вода. С. Н. Никитин объяснял это дренирующим влиянием р. Москвы. Одновременно он обратил внимание на отрицательное влияние на качество вод карбона существовавших поглощающих колодцев и высказал опасение о возможности еще более сильного загрязнения вод каменноугольных известняков за счет сброса загрязненных вод в поглощающие колодцы.

В 1898 г. было закончено строительство канализационной сети, которая обслуживала территорию в пределах Садового кольца. Однако санитарное состояние грунтовых вод и почв территории Москвы, как показано С. С. Орловым, к 1905 г. не улучшилось. Большой вклад в изучение водоносных отложений, распространенных в пределах города, внес Б. М. Даньшин. В частности, он отметил, что в отдельных районах четвертичные водоносные пески залегают на юрских водоупорных глинах, а в местах размыва последних — и непосредственно на верхнекаменноугольных водоносных отложениях. Это способствует плохой природной изолированности вод верхнего карбона от грунтовых вод четвертичных отложений. Наличие многочисленных поглощающих скважин также приводит к загрязнению верхнекаменноугольного водоносного горизонта.

В 1926—1927 гг. И. Р. Хецров и Л. А. Михайловская на основании систематизации анализов состава подземных вод Москвы дали оценку химического состава вод отдельных водоносных гори-

зонтов. И. Р. Хещровым установлены средние значения концентрации компонентов воды для каждого артезианского горизонта.

В 1928 г. Б. М. Даньшин, С. Л. Коровай, И. Р. Хещров и В. Г. Хименков охарактеризовали условия залегания, санитарное состояние водоносных горизонтов Москвы и дали рекомендации по их охране. В 1934 г. Б. М. Даньшин выделил шесть основных водоносных горизонтов и отметил, что грунтовые воды центральной части города загрязнены, характеризуются высокой минерализацией, достигающей 5,4 г/л, и непригодны для водоснабжения. Незагрязненные воды верхнекаменноугольного горизонта распространены на окраинах городской территории.

Воды среднекаменноугольных отложений в местах размыва верхнего карбона (где доюрские эрозийные долины врезаны в породы среднего карбона) гидравлически связаны с грунтовыми водами. К тому же в отложениях среднего карбона имеются поглощающие скважины. Все это свидетельствовало об опасности ухудшения качества вод среднекаменноугольного горизонта за счет сточных и загрязненных грунтовых вод. Среди напорных вод нижнекаменноугольного горизонта Б. М. Даньшиным было отмечено наличие местного очагового загрязнения из-за имеющихся старых скважин с неисправными обсадными трубами.

Вопросы питания подземных вод освещены М. П. Толстым в 1937 г., утверждавшим, что в пределах Подмосковной котловины происходит повседневное пополнение подземных ресурсов как в пределах региональных, так и местных областей питания.

В последующие годы ряд исследований для характеристики режима подземных вод в условиях водоотбора подземных вод Москвы был проведен М. Е. Альтовским, В. А. Жуковым, М. П. Толстым, С. В. Троянским, Г. М. Миркиным, Н. А. Плотниковым, А. А. Гаврюхиной и др.

На основании анализа многолетнего режима пьезометрических уровней вод среднего и нижнего карбона установлено, что в природной, ненарушенной искусственным вмешательством обстановке на участках пониженного рельефа поверхности земли происходило снижение напора подземных вод под влиянием естественного дренирования их долинами древних и современных рек. Дальнейшее использование вод средне- и нижнекаменноугольных горизонтов вызвало образование в их напорной поверхности пьезометрических депрессионных воронок.

Многие исследователи связывали ухудшение качества вод каменноугольных горизонтов с очаговыми загрязнениями, проникающими с поверхности земли по неисправным и заброшенным водозаборным скважинам, или через поглощающие скважины, а также на участках гидравлической связи с горизонтом грунтовых вод. В 1972—1974 гг. установлено, что в связи с нарушением гидродинамического режима под влиянием вертикальных перетоков подземных вод через литологические окна и региональные водоупоры в подземных водах на территории Москвы сформировались температурные и гидрохимические аномалии [34].

## Природная обстановка

Климат территории в течение геологической истории изменялся неоднократно. Наиболее характерной особенностью четвертичного периода являются ритмичные колебания палеоклиматов, выражающиеся в частой и резкой смене теплых и холодных эпох. Холодные периоды сопровождались покровными оледенениями, а теплым (межледниковьям) соответствовали стадии таяния и отступания ледников. В настоящее время район находится в зоне умеренно континентального климата. Средняя годовая температура воздуха составляет 3,6 °С. Зима наступает в конце ноября—начале декабря, температура воздуха в зимний период снижается до минус 30°, а иногда и до минус 46 °С. Средняя глубина промерзания почвы изменяется от 0,4 до 1,0 м. Весна наступает в конце марта и сопровождается бурным таянием снега; к середине мая почвенный слой оттаивает на всю мощность. Лето характеризуется довольно устойчивой погодой с температурой от 10 до 20 °С. Переход к осени постепенный. Среднее годовое количество атмосферных осадков 587 мм. Наибольшая часть их (434 мм) выпадает в течение шести месяцев (с мая по октябрь включительно). Испарение за год составляет 357 мм.

Естественный рельеф территории города выработан под воздействием эрозионно-аккумулятивных процессов и тесно связан с историей развития оледенений и гидрографической сети. Протекающая через территорию города р. Москва делит ее на две части, для которых характерны различия в рельефе и геологическом строении: на правобережье развита поверхность высокого москворецкого водораздела, на правом склоне долины р. Москвы имеются три надпойменные террасы и пойма; на левобережье прослеживается невысокий москворецко-язуский водораздел, ниже которого распространены четыре надпойменные террасы и пойма. Пойменная серия террас представлена тремя ступенями с относительными высотами 2,5—3; 4,5 и 6 м. I надпойменная (серебряноборская) серия террас включает три аккумулятивные площадки, которые прослеживаются на высотах 8, 10 и 12 м над урезом р. Москвы. II (мневниковская) — представлена двумя ступенями с относительной высотой 15 и 18 м. III надпойменная серия (ходьнская) состоит из двух террасовых уровней, возвышающихся на 25 и 35 м над уровнем воды в р. Москве. IV надпойменная терраса на 50—60 м возвышается над урезом воды в реке и с северо-запада примыкает к москворецко-язускому водоразделу.

В природной обстановке поверхность района была покрыта густыми лесами, изрезана многочисленными реками, впадавшими в р. Москву. Рельеф был холмистым, изобиловал многочисленными ручьями, оврагами, озерами, крутосклонными возвышенностями, болотами, старицами. В пределах современной городской территории ранее протекало 150 речек и ручьев.

Район исследований находится в пределах Русской платформы и в геологическом строении верхней части разреза, где рас-

пространены пресные подземные воды, принимают участие породы каменноугольной системы палеозоя и отложения мезо-кайнозоя.

Каменноугольные отложения широко развиты в пределах центральной и северной частей платформы, где они выполняют обширную Московскую синеклизу, выходя на поверхность по ее северной, западной и юго-западной окраинам.

Нижний отдел каменноугольной системы слагают морские и лагунные загипсованные глины, известняки, доломиты. Континентальные осадки представлены глинами, песками, песчаниками с прослоями угля.

Разрез среднекаменноугольных отложений (каширский ярус) начинается толщей переслаивающихся глин, доломитов, мергелей и известняков. Общая мощность этой толщи достигает 60—70 м. Основная часть разреза сложена карбонатными породами; прослой глин имеют подчиненное значение. Известняки в основном органогенные или органогенно-обломочные, имеются прослой тонкозернистого белого известняка с незначительным количеством органогенного детрита. Наряду с этим прослежены прослой более грубых органогенно-обломочных, глинистых, кремневых и песчаных прослоев известняков. Доломиты имеют белый, розовый или лиловатый цвет, структура их чаще мелкозернистая. Местами доломиты содержат очень тонкие глинистые прослойки; в нижней части слоев доломиты часто пористые. Подольский ярус представлен в основном известняками с редкими тонкими прослоями глин, доломитов и мергелей. Преобладают доломитизированные, пористые от растворения мелких органических остатков прослой известняков. Общая мощность яруса около 37 м. Выше лежащие породы мячковского яруса характеризуются преобладанием чистых известняков, наличием мелководных отложений и большой изменчивостью литологического состава пород по простиранию. Известняки белые, прослоями мелкозернистые, а прослоями более грубые, криноидно-фузулинидовые с большим содержанием мелкокомковатого материала (копролиты), часто встречаются доломитизированные и пористые от растворения органогенного детрита известняки. Имеются разности известняков, представляющих собой сцементированный мелкозернистый известняковый песок, с линзами более грубой породы, содержащей большое количество мелких окатанных зерен белого и темно-серого известняка. Верхний отдел каменноугольных отложений подразделяется на касимовский и гжельский ярусы. Разрез касимовского яруса начинается с известнякового конгломерата, мощность которого составляет 0,4 м, выше которого лежит пачка чередующихся мергелей с органогенно-обломочными известняками, глинистых доломитов с доломитистыми глинами, известняков с прослоями глинистых доломитов, глин с прослоями глинистого доломита. Средняя и верхняя части касимовского яруса в г. Москве представлены известняками мелкозернистыми, а прослоями более грубыми криноидно-фузулинидовыми, доломитами и карбонатными глина-

ми. Общая мощность отложений касимовского яруса примерно 70—80 м. Осадки гжельского яруса в центральной части синеклизы выражены чередованием карбонатных (известняки, доломиты) и глинистых пачек. Мощность отложений достигает 80—85 м.

Верхний отдел юры сложен прибрежно-морскими серыми глинами, песчаниками, глауконитовыми песками. Отложения меловой системы представлены нижним и верхним отделами. В нижнем отделе преобладают отложения песка, песчаника и глины, накопление которых происходило в прибрежно-морских условиях. Верхний мел также выражен осадками прибрежно-морского происхождения: серыми кварцевыми песками с прослоями гравия, трепелами, глинами, песчаниками. Осадки верхней части разреза верхнего мела и палеогеновой системы отсутствуют.

Отложения кайнозоя представлены песчано-глинистыми образованиями морен, флювиогляциальных и аллювиальных осадков. В пределах района развиты три морены: московская, днепровская и окская; первые две относятся к среднему плейстоцену, а последняя датируется нижним плейстоценом [37]. На водораздельных пространствах морены днепровского и московского оледенений разделены флювиогляциальными суглинками и погребенной подзолистой почвой. Морены спускаются в долину р. Москвы, где между ними появляются песчаные осадки. Литологический состав морен неодинаков: наряду с суглинками, песчаной и известковистой глиной встречаются супесь и пески с гравием, щебнем и валунами кристаллических и местных пород. Мощность моренных образований непостоянна, но не превышает 7—10 м. В ряде мест моренные накопления отсутствуют.

Наиболее высокая IV надпойменная терраса сложена флювиогляциальными песками, формирование ее было связано с отступлением бронницкой стадии московского оледенения. Остальные надпойменные террасы образованы аллювиальными и озерно-аллювиальными осадками в основном песчаного состава с примесью гравия и гальки. Мощность этих отложений достигает 15—20 м. Формирование надпойменных террас происходило в течение среднего и верхнего плейстоцена. В разрезе пойменной серии террас наряду с песками имеются супеси и суглинки; мощность аллювиальных осадков составляет 2—6 м. Накопление их происходило во время голоцена.

Анализ соотношения четвертичных отложений в пределах северо-западной части г. Москвы позволил выявить наличие плейстоценовых переуглубленных долин, днища которых располагаются ниже современного уровня р. Москвы. Долины различаются по гипсометрическому положению глубины врезов и по мощности и составу выполняющих их осадков. Формирование этих долин произошло в течение среднего плейстоцена. Более молодой является Хорошевская погребенная долина, ложе которой располагается на 20 м ниже уреза р. Москвы. В основании Хорошевской долины на юрских и каменноугольных отложениях залегают озерно-аллювиальные крупнозернистые пески со щебнем, галькой и гравием,

выше лежат мелко- и тонкозернистые пески, постепенно сменяющиеся иловатыми суглинками, супесями и мелкозернистыми песками, которые перекрываются мореной. Помимо этого, установлено наличие предходьинских переуглубленных долин, врезы которых опускаются несколько ниже современного уровня р. Москвы. Мощность песчаного заполнителя этих долин достигает 10—12 м. Наиболее глубоковрезанной (ложе находится на 42 м ниже уреза р. Москвы) является Татаровская долина пра-Москвы. У с. Татарово в разрезе этой погребенной долины под базальным горизонтом аллювия серебряноборской террасы залегают еще три аллювиальные свиты, в составе которых преобладают пески. Общая мощность осадков этих свит достигает 39 м. Базальные горизонты каждой из свит содержат гальки кристаллических пород. Особенно мощными (до 8 м) являются галечники, залегающие в нижней части разреза осадков, выполняющих древнюю погребенную долину. В природной обстановке в пределах территории, занимаемой в настоящее время городом, четвертичные отложения повсюду имели естественное залегание.

В их толще повсеместно был развит комплекс взаимосвязанных горизонтов грунтовых и напорных вод, приуроченных к породам различного литологического состава, генезиса и возраста. Разнообразные условия залегания, особенности гранулометрического и минерального состава четвертичных отложений обусловили отличия в водообильности и составе вод четвертичной толщи. Глубина залегания грунтовых вод изменялась в пределах от долей метра до 17 м. Наиболее близко к поверхности земли залегают грунтовые воды на пойменной террасе р. Москвы и ее притоков, а также на заболоченных участках, которые в изобилии находились на поверхностях надпойменных террас и моренной равнины.

В аллювиальной толще, слагающей первые и вторые надпойменные террасы, водовмещающими породами являются известковистые пески с подчиненными прослоями супесей и суглинков. Пески разномзернистые, иногда переходят в гравийно-галечные накопления. Мощность водоносных песков изменяется в пределах от 1 до 15 м. Водоносный комплекс аллювиальных отложений в пределах низких речных террас является первым от поверхности, в основании его залегают аллювиальные глины, моренные накопления, юрские глины. Иногда водоносные аллювиальные пески непосредственно перекрывают каменноугольные известняки. На этих участках воды аллювия являются наиболее водообильными за счет притока вод из пород карбона. Глубина залегания вод, как отмечал в 1927 г. Б. М. Данышин, составляла 3—8 м, но местами в западинах наблюдалась значительная заболоченность.

Водоносный горизонт третьей надпойменной террасы развит на большой площади в долине р. Москвы. Грунтовые воды здесь распространены в аллювиальных песках. К нему были приурочены многочисленные обильные родники. За счет вод этого горизонта на западном участке левобережья р. Москвы, как отмечал в

1928 г. Б. М. Даньшин, осуществлялось питание протекавших ранее рек Химки, Ходынки, Черной и ручьев Щукинского, Хорошевского, Студеного оврага и др.

Глубина залегания грунтовых вод выдерживалась в среднем на 10—15 м от поверхности земли. Воды этих отложений дренировались р. Москвой и нижним течением р. Ходынки. Уклон потока грунтовых вод к р. Москве составлял от 0,0008—0,003 до 0,01—0,015, при этом наибольшие уклоны отмечались вблизи р. Москвы. В основании четвертичных осадков залегают юрские глины или известняки карбона. Сеть древних погребенных долин, врезанных в каменноугольные породы, увеличивала возможность гидравлической связи между грунтовыми водами четвертичных отложений и напорными водами карбона. Вследствие особенностей залегания различных стратиграфических горизонтов и генетических типов четвертичных отложений заключенные в них грунтовые воды находились в сложной взаимосвязи между собой, с поверхностными водами рек и озер и водами дочетвертичных пород.

Воды мезозойских отложений на левобережье р. Москвы имеют спорадическое распространение и приурочены к нижнемеловым и верхнеюрским породам морского и континентального генезиса.

Апт-неокомский грунтовый водоносный горизонт приурочен к толще перемежающихся слоев песка и глин. Пески кварц-глауконитовые, мелкозернистые, глинистые, содержат конкреции песчанистых фосфоритов и сидеритов, прослойки песчаников, местами ожелезненных.

В основании этой толщи лежат верхнеюрские пески или глины кимеридж-келловея и известняки карбона. Выше меловых песков залегают четвертичные отложения. Среди отложений верхней юры наибольшей водоносностью отличались морские волжские кварц-глауконитовые мелкозернистые, местами глинистые пески с прослоями глин, включениями конкреций фосфоритов и серного колчедана. К этим породам приурочены грунтовые воды. В кровле юрских пород залегают водоносные отложения четвертичного возраста. Возможность подтока вод в юрский водоносный горизонт из нижележащих горизонтов практически исключена в связи с наличием выдержанного подстилающего водоупорного слоя — мощной глинистой толщи кимеридж-келловея, поэтому питание волжского горизонта происходит за счет инфильтрации вод атмосферных осадков и просачивания вод из вышележащих четвертичных водоносных отложений. Волжский водоносный горизонт дренировался долиной р. Химки, где, по Б. М. Даньшину, были мощные нисходящие источники.

Континентальные песчано-глинистые бат-келловейские отложения верхней юры выполняют доюрские ложбины размыва. Водо-вмещающими являются пески разнозернистые, местами глинистые, с остатками обуглившейся древесины и включениями серного колчедана. Мощность водосодержащих пород составляет 30—40 м. Эти отложения перекрыты кимеридж-келловейскими глинами верх-

ней юры. Нижний водоупор отсутствует, в связи с этим водоносный горизонт тесно связан с нижележащими напорными водами карбона, за счет которого и происходит его основное питание.

Наличие в разрезе каменноугольной толщи хорошо проницаемых трещиноватых известняков и доломитов, разделенных прослоями глин и мергелей, и падение пластов к оси Московской синеклизы обусловили образование многоэтажной водонапорной системы, образующей Московский артезианский бассейн.

Верхнекаменноугольный водоносный горизонт на территории Москвы приурочен к толще гжелских известняков, доломитизированных известняков и доломитов, переслаивающихся с пестроцветными глинами и мергелями. В нижней части нижнегжелских отложений залегает недостаточно выдержанная по площади и по мощности пачка кривякинских красноцветных глин. Мощность глин изменяется от 5 до 9 м. Поверхность верхнекаменноугольных отложений неровная, сильно эродированная глубокими доюрскими и доледниковыми долинами стока. В пределах доюрских эрозионных долин породы верхнего карбона прослеживаются неповсеместно; на многих участках они размыты частично или полностью. Водоносность верхнекаменноугольных отложений, представленных трещиноватыми известняками и доломитами, весьма изменчива по площади и выявить сколько-нибудь выраженные закономерности изменений невозможно, но установлено возрастание водообильности верхнекаменноугольных пород около погребенных эрозионных долин, что обусловлено увеличением трещиноватости и закарстованности карбонатных пород. Воды горизонта обладали напором, величина которого зависела от рельефа, или имели свободную поверхность.

В пределах долин напор вод верхнекаменноугольного горизонта на 0,5—1,0 м был выше меженного уровня речных вод. На участках, где водоносный верхнекаменноугольный горизонт перекрывает однообразными или юрскими глинами, напорные уровни верхнекаменноугольных вод были всегда ниже уровня грунтовых. В доледниковых ложбинах уровни тех и других, по А. А. Гаврюхиной, почти совпадали. Питание верхнекаменноугольного водоносного горизонта происходит за счет инфильтрации вод атмосферных осадков и осуществляется в районах, где верхнекаменноугольные породы лежат непосредственно под водоносными четвертичными отложениями. Наличие гидравлической связи верхнекаменноугольного горизонта с грунтовыми водами и напорным среднекаменноугольным горизонтом свидетельствует о подпитывании его водами из этих горизонтов.

Верхнекаменноугольные отложения подстилаются породами среднего отдела каменноугольной системы. Среди отложений этого отдела в различной степени водоносны трещиноватые известняки, доломиты, доломитизированные известняки и частично мергели мячковского, подольского и каширского горизонтов. Нижележащие отложения верейского горизонта представлены красными глинами, мергелями с прослойками пестроцветных глин, иногда

содержащих линзы песка и галек. Мощность глин в Москве равна 8—13 м. Эти глины отделяют среднекаменноугольный водоносный горизонт от нижнекаменноугольного. Наиболее водоносными являются отложения мячковского и подольского горизонтов. Питание среднекаменноугольного горизонта происходит за счет инфильтрации вод атмосферных осадков через рыхлые осадки четвертичного возраста и путем непосредственного проникновения атмосферных и поверхностных вод в выходящие на поверхность породы среднего карбона. Основные области питания среднекаменноугольных вод находятся северо-западнее, западнее, юго-западнее и южнее Москвы. В пределах территории Москвы питание осуществляется за счет вышележащих водоносных горизонтов верхнего карбона, мезозойского и четвертичного возраста. Эта связь обусловлена невыдержанностью кревкинских глин, залегающих в основании верхнего карбона, и наличием древних погребенных долин, врезанных в породы среднего карбона. Кроме того, в пополнении горизонта среднего карбона в природной обстановке принимали участие напорные воды нижнего карбона.

Воды среднекаменноугольного горизонта являются напорными. Положения уровней его напорной поверхности в пределах левобережной части территории города всегда были различными и зависели от рельефа поверхности земли. Так, на северо-северо-западе территории в природных условиях располагалась зона постоянно повышенных внутрипластовых давлений среднекаменноугольного водоносного горизонта; зона постоянно пониженных внутрипластовых давлений этого водоносного горизонта находилась в пределах долины р. Москвы (на участке от устья р. Яузы и далее вниз по течению на протяжении 1,5-километровой полосы). Природное, не затронутое искусственным вмешательством, низкое положение пьезометрических уровней вод среднего карбона в зоне пониженных внутрипластовых давлений было обусловлено естественными факторами: наличием сливающихся долин рек Москвы и Яузы, а также проходящей здесь погребенной долины доюрского размыва.

Нижнекаменноугольный водоносный горизонт приурочен к верхней части московского разреза пород нижнего отдела каменноугольной системы, сложенных трещиноватыми, нередко закарстованными массивными известняками с прослоями доломитов. В основании водоносного горизонта лежат тульские глины окской свиты. Этот артезианский горизонт в природной обстановке обладал значительным напором, превышающим напоры вод отложений среднего карбона. Наиболее высокие напоры были характерны для северо-северо-западного района, а пониженные — были приурочены к долине р. Москвы на участке впадения в нее р. Яузы. Нижнекаменноугольный водоносный горизонт более независим от воздействия вод верхних горизонтов, проникновение которых путем фильтрации в природной обстановке было чрезвычайно затруднено.

Дать характеристику состава подземных вод довольно сложно, так как всеми исследователями приводятся данные о составе вод в уже нарушенных условиях. Еще в 1905 г. С. С. Орлов отмечал, что грунтовые воды являются загрязненными; степень их загрязнения зависит от давности застройки местности и убывает в направлении от центра города к его периферии. Приведенные им данные о составе грунтовых вод, даже минимальные значения сухого остатка (0,22 г/л) и концентраций отдельных компонентов (например, содержание хлора равно 46 мг/л), достаточно высоки и не могут характеризовать воды как природные.

В 1916 г. А. П. Иванов отмечал, что в главной своей массе грунтовые воды уже не могут называться природными и представляют собой разнообразную смесь культурно-технических растворов с атмосферной водой, прошедшей через глубоко загрязненную толщу поверхностных отложений. В некоторых обособленных районах с наиболее высокими уровнями грунтовых вод и благоприятным геологическим строением грунтовая вода еще могла считаться природной.

Фактический материал для характеристики химического состава природных вод каменноугольных отложений в естественных условиях отсутствует. Наличие очагового загрязнения каменноугольных водоносных горизонтов отмечено А. П. Ивановым еще в 1916 г. и другими исследователями в последующие годы.

### Изменение природной обстановки

Начало освоения местности человеком знаменуется преобразованием природной среды: развитие земледелия сопровождалось уничтожением лесных массивов; заселению территории сопутствует устройство плотин, водоемов, изменение поверхности земли, сооружение водозаборов. Особенно существенные изменения природных условий происходят в процессе строительства городов и под воздействием многоотраслевого городского хозяйства. В процессе выравнивания поверхности земли рельеф интенсивно нарушается: на низменных участках (долины рек, овраги, западины, болота, озера, старицы и др.) производится отсыпка грунтов, на повышенных участках нивелирование осуществляется посредством срезки возвышенностей. В результате таких мероприятий амплитуда высот местности уменьшается, естественные формы рельефа изменяются или уничтожаются. Так, с начала XIX в. в пределах территории Москвы исчезло более ста ранее существовавших рек, ручьев и оврагов. В результате длительной инженерно-строительной и хозяйственной деятельности человека, по Ф. В. Котлову, преобразуются почти все элементы природной среды и в том числе гидрогеологическая обстановка (условия питания, стока, разгрузки, уровни, напоры, скорости движения, химический состав и температура подземных вод).

В природных и нарушенных условиях связь между водоносными горизонтами определяется соотношениями их гидродинамических давлений. Под влиянием водоотбора происходит снижение напоров водоносных горизонтов и формируются новые условия их питания, движения и дренирования. В результате начавшегося более ста лет назад отбора вод из каменноугольных водоносных горизонтов на их пьезометрических поверхностях произошло образование депрессионных воронок. По А. А. Гаврюхиной, снижение напоров в средне- и нижнекаменноугольном водоносных горизонтах происходило непрерывно, но с различной интенсивностью, поэтому развитие депрессионных воронок было неравномерным и существенно различалось по площади, глубине и времени. Сработка напора среднекаменноугольного горизонта во времени происходила довольно медленно, поэтому в течение 1901—1930 гг. депрессионная воронка располагалась на относительно высоких отметках. В дальнейшем происходило ее расширение по площади и глубине. Центр ее был приурочен к участку, находившемуся в долине р. Москвы, ниже впадения р. Яузы. Форма воронки была неправильной, вытянутой в северо-западном направлении. Положение пьезометрической поверхности среднекаменноугольного горизонта наиболее высоким было в северо-западном районе, а самая пониженная часть ее располагалась юго-восточнее.

Под воздействием многолетних откачек воды в пьезометрической поверхности нижнекаменноугольного водоносного горизонта сформировалась глубокая общемосковская депрессионная воронка, наиболее пониженная часть которой находилась примерно в том же районе, где располагалась и центральная часть воронки среднекаменноугольного горизонта. Сработка напора до 1930 г. происходила более медленно, чем в последующие годы.

В этом водоносном горизонте было установлено более значительное снижение напоров (на 13—16 м) по сравнению со среднекаменноугольным. Напорные уровни вод нижнего карбона за период 1901—1958 гг. по всей территории депрессионной воронки понизились в среднем на 45 м, а среднего карбона — на 30 м. Таким образом, пьезометрическая поверхность вод нижнего карбона под влиянием водоотбора опустилась на более низкий гипсометрический уровень, чем положение такой же поверхности вод среднего карбона. Это привело к коренному изменению соотношения напоров и направления гидродинамических взаимосвязей средне- и нижнекаменноугольных водоносных горизонтов. На некоторых периферийных участках депрессионных воронок изменился гидродинамический режим среднекаменноугольного горизонта и он стал безнапорным.

#### **Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях**

Сложность и особенность гидрогеохимических исследований в пределах городских территорий определяются многоотраслевым хозяйством города, обуславливающим различную подготовку по-

верхности земли и ее разнообразное использование. Современный город представляет специфический объект гидрогеологических исследований, так как в нем в значительной степени изменена природная гидрогеологическая обстановка, и к естественным факторам, формирующим гидрогеологические условия, прибавляются антропогенные, связанные с многогранной инженерно-хозяйственной деятельностью человека [1].

Результаты наблюдений за режимом каменноугольных водоносных горизонтов дают возможность проследить за изменениями динамического уровня, химического состава и агрессивности подземных вод в пределах значительной территории города и довольно длительного периода времени. Материалы наблюдений по ряду опорных пунктов, которые размещались в пределах города, были систематизированы и проанализированы; А. А. Гаврюхиной охарактеризованы динамический режим и изменения состава вод средне- и нижнекаменноугольных водоносных горизонтов под влиянием загрязненных грунтовых вод за период 1900—1960 гг. В пределах северо-западного района проанализированы величины и изменения напоров каменноугольных водоносных горизонтов в течение 1910—1973 гг. [1, 13]. Данные по химическому составу подземных вод по этому району приводятся за два периода наблюдений (1925—1927 и 1973—1975 гг.). Наличие этих материалов позволило сопоставить изменения динамического и химического режимов подземных вод на участке от северо-западного района по направлению на юго-восток по ряду опорных пунктов, размещавшихся от окраинных периферических частей депрессионных воронок средне- и нижнекаменноугольного водоносных горизонтов до центральных частей депрессий в пьезометрических поверхностях этих горизонтов (рис. 2).

*Северо-западный район* исследования химического состава подземных вод расположен в основном на III надпойменной террасе, поверхность которой на 25—30 м возвышается над уровнем реки. Грунтовые воды приурочены к толще четвертичных песчано-глинистых отложений различного генезиса (аллювиальные, ледниковые, ледниково-озерные, флювиогляциальные) и залегают на глубине 10—19 м. Мощность грунтового горизонта достигала 20—25 м. За последние 20 лет наблюдалось снижение его уровня на 8—10 м [1]. В основании горизонта лежат слабопроницаемые юрские глины или глины верхнекаменноугольного горизонта. На многих участках четвертичные водоносные пески подстилаются водоносными известняками верхнего или среднего карбона или песками волжского яруса верхней юры. Кровля каменноугольных пород неровная, с наличием глубоких долинообразных углублений, выполненных юрскими песчано-глинистыми отложениями, мощность которых достигает 25—27 м. На более повышенных участках поверхности каменноугольных отложений мощность осадков юрского возраста изменяется от долей до нескольких метров и обычно не превышает 10 м. В отложениях верхнего карбона подземные воды вскрыты на глубине 33—38 м. При наличии в кровле слабопрони-

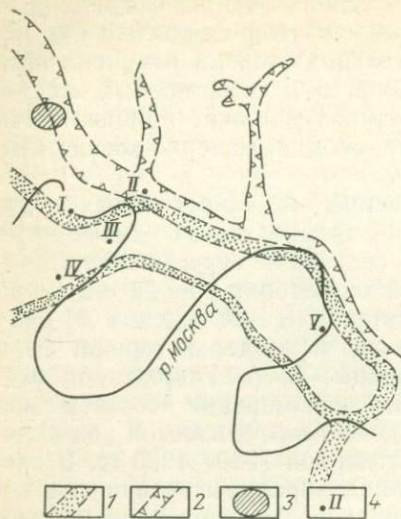
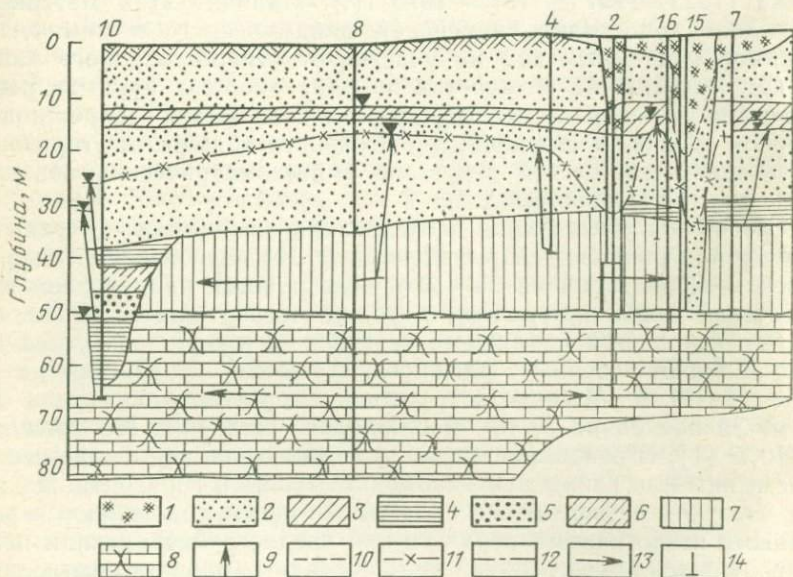


Рис. 2. Схема размещения районов наблюдений за режимом подземных вод в долине р. Москвы. Расположение плейстоценовых погребенных долин [32]:

1 — татаровская; 2 — хорошевская; 3, 4 — участки наблюдений (3 — северо-западный район, 4 — опорный пункт и его номер)

Рис. 3. Схематический гидрогеологический разрез одного из участков карстово-суффозионных провалов (по [13]):

1 — современные насыпные образования; 2—3 — четвертичные накопления (2 — аллювиальные, 3 — ледниковые); 4—6 — юрские отложения (4 — глина, 5 — пески, 6 — суглинки); 7 — глинисто-мергелистая толща с прослоями закарстованных известняков верхнего карбона (первая закарстованная зона); 8 — трещиноватые известняки и доломиты среднего карбона (вторая закарстованная зона); 9 — появление и величина напора подземных вод; 10 — уровень грунтовых вод; 11 — пьезометрическая поверхность подземных вод в отложениях верхнего карбона; 12 — уровень подземных вод в среднекаменноугольных отложениях; 13 — направление движения подземных вод; 14 — скважина и ее номер



цаемых глин юры воды верхнего карбона будут напорными. Высота напора изменяется от 9,7 до 21 м. Пьезометрическая поверхность наклонена в сторону реки и к участкам водозаборов. На участках размыва глин воды верхнего карбона имеют свободную поверхность.

В известняках и доломитах среднего карбона заключен водообильный горизонт трещинно-карстовых вод. Мощность отложенный среднего карбона 118—125 м, глубина залегания кровли 49—54 м. В связи с тем, что водоносный горизонт эксплуатируется, произошло снижение напора и на большей части района пьезометрическая поверхность установилась ниже кровли водоносных пород, водоносный горизонт стал безнапорным. Эта толща неравномерно закарстована и имеет признаки древнего и современного карста. Максимальная закарстованность пород приурочена к древним (доюрским, доледниковым) эрозийным долинам.

В основании водоносного горизонта среднего карбона лежат мергелистые глины верейского горизонта. Нижележащие известняки нижнего карбона содержат напорные воды, используемые для водоснабжения. Отложения нижнего карбона закарстованы. Схематический гидрогеологический разрез одного из участков карстово-суффозионных провалов приведен на рис. 3.

В пределах площади северо-западного района минерализация грунтовых вод четвертичных отложений в 1973—1975 гг. значительно колебалась и достигла 2,8 г/л. Химический состав вод был разнообразен, но преобладали гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые или натриево-кальциевые воды. Меньшее распространение имели воды гидрокарбонатно-сульфатного кальциевого или натриево-кальциевого составов (табл. 12). Ча-

Таблица 12

Химический состав грунтовых вод четвертичных отложений северо-западного района (по состоянию на 1973—1975 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный кальциевый	0,3—0,9	5
Гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,3—0,84	4
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	0,3—1,1	39
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	0,3—0,7	4
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,3—0,8	24
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-натриевый	0,5	1
Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,8—1,0	2
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый	0,3—0,8	11
Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый	0,2—1,0	9
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриевый	0,7	1
Хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый	0,7	1
Хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-кальциевый	0,4	2
Сульфатный кальциевый	0,4—2,8	2
Сульфатный натриево-кальциевый	0,4—1,7	5
Сульфатный магниевый-кальциевый	0,4	1
Сульфатный кальциево-натриевый	0,4	1
Хлоридно-сульфатный кальциевый	0,5	1
Хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый	0,7—1,5	3

сто в пределах одного и того же типа вод минерализация изменялась в несколько раз. Реакция воды также была очень непостоянна: наряду со слабокислыми (рН 6,0) были и щелочные (рН 10,0) воды, но преобладали воды, рН в которых составлял 7,4—8,6.

В районе доминировали воды, в которых среди компонентов химического состава наиболее высокие концентрации были у гидрокарбоната. В таких водах распределение концентрации компонентов в порядке убывания характеризуется последовательностью  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} \cong \text{Na} + \text{K} \cong \text{Cl} > \text{Mg}$ . Минерализация колебалась от 0,25 до 1,4 г/л. Значительно менее были распространены воды, в которых максимальным являлось содержание сульфата. Последовательность распределения компонентов в этих водах в порядке уменьшения концентраций имела вид  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 \cong \text{Ca} > \text{Na} + \text{K} \cong \text{Cl} > \text{Mg}$ . Минерализация вод изменялась от 0,2 до 2,8 г/л. Как правило, среди анионов наиболее низкие содержания отмечались у хлора, а среди катионов — у магния. Реакция вод по площади варьировала от слабокислой (рН 6,0) до щелочной (рН 10,0). Растворяющая способность грунтовых вод в пределах участка также не была постоянной: наряду с насыщенными и пересыщенными по отношению к кальциту и доломиту водами было много и ненасыщенных агрессивных. При этом не насыщенные по отношению к кальциту воды составляли 25—30 % от общего количества, а по отношению к доломиту агрессивной была примерно половина исследованных вод. Активности ионов кальция изменялись в больших пределах, но преобладали величины от  $10^{-3,60}$  до  $10^{-2,70}$  моль/л. Амплитуда колебаний активностей  $\text{CO}_2$  составляла  $10^{-6,86}$ — $10^{-2,02}$  моль/л, но крайние значения соответствовали небольшому количеству вод с кислой или щелочной реакцией. Для подавляющего большинства вод были свойственны величины активностей  $\text{CO}_2$ , изменявшиеся от  $10^{-4,5}$  до  $10^{-3,0}$  моль/л. Широкое распространение по площади вод, не насыщенных по отношению к доломиту, обусловлено низкими активностями ионов магния.

В конце прошлого века из скважин, вскрывших отложения карбона, вода фонтанировала, и уровень ее был выше врезов речных долин, дренировавших эти воды. Под влиянием эксплуатации произошло снижение напоров в нижних водоносных горизонтах карбона (табл. 13).

Следовательно, под влиянием откачек произошло снижение уровней и соотношения их изменились на обратные. Изменение гидрогеологической обстановки под влиянием откачек привело к созданию условий, благоприятных для нисходящей вертикальной фильтрации вод.

Минерализация подземных вод отложений верхнего карбона в 1973—1975 гг. по площади района изменялась от 0,2 до 1,0 г/л. Химический состав вод очень разнообразен: наряду с гидрокарбонатными кальциевыми водами имелись сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые, сульфатные натриево-кальциевые и др. (табл. 14).

## Пьезометрические уровни каменноугольных водоносных горизонтов [1]

Водоносный горизонт	Положение пьезометрического уровня, м, по годам					Величина снижения напора, м, по годам			
	1910	1925	1950	1960	1973	1910—1925	1925—1950	1955—1960	1960—1973
Верхнекаменноугольный	136	—	—	—	136	Практически не изменилась			
Среднекаменноугольный	131	124	115	113	100	7	9	2	13
Нижнекаменноугольный	132	128	112	96	64	4	16	16	32

Наиболее распространенными были гидрокарбонатные кальциевые или магниевые-кальциевые и гидрокарбонатно-сульфатные натриево-кальциевые или кальциевые-натриевые воды. В этих водах наиболее высокие концентрации среди анионов имел гидрокарбонат, а среди катионов — кальций. Распределение концентраций химических элементов описывается последовательностью:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{Ca} > \text{Na} + \text{K} > \text{Cl} \approx \text{Mg}$ . Минерализация 0,2—1,0 г/л. Менее

Таблица 14

## Химический состав вод верхнекаменноугольного горизонта северо-западного района (по состоянию на 1973—1975 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный кальциевый	0,2—0,4	5
Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	0,3—0,9	3
Гидрокарбонатный натриево-магниевый	0,6	2
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	0,4—0,7	7
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	0,5—0,8	5
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-магниевый-кальциевый	0,3	1
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,5—0,8	4
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриевый	0,3	1
Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	0,9	1
Сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,6	1
Гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-кальциевый	0,6—1,0	2
Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый	0,3—1,0	9
Гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-натриево-кальциевый	0,7	1
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый-магниевый	0,6	1
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый-натриевый	0,3	1
Гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-натриевый	0,5	1
Хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый	0,7	1
Сульфатный магниевый-кальциевый	0,3	1
Сульфатный натриево-кальциевый	0,3	1
Сульфатный кальциевый-натриевый	0,3	1

распространены гидрокарбонатно-сульфатные натриево-кальциевые или кальциево-натриевые воды. В водах этого типа максимальную концентрацию имел сульфат. Уменьшение содержания компонентов происходило в следующем порядке:  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Ca} \cong \text{Na} + \text{K} \cong \text{Cl} > \text{Mg}$ . Минерализация колебалась в пределах 0,3—1,0 г/л. Реакция изменялась от нейтральной до щелочной (рН 7,2—9,1). Практически все воды верхнего карбона являлись насыщенными и пересыщенными по отношению к кальциту и доломиту. Величины активностей ионов кальция в основном были равны  $10^{-3,40}$ — $10^{-2,90}$ , а уголекислоты — изменялись от  $10^{-4,70}$  до  $10^{-3,50}$  моль/л. Крайние пределы активностей уголекислоты составляли  $10^{-3,0}$  и  $10^{-5,94}$  моль/л; значения рН этих вод соответственно были 7,8 и 9,1. Количество агрессивных, не насыщенных по отношению к доломиту вод больше, чем по отношению к кальциту. Это связано с низкой активностью ионов магния в этих водах. Растворяющая способность агрессивных по отношению к кальциту вод верхнекаменноугольного водоносного горизонта на этом участке была невелика и не превышала 0,2 мг/л.

Химический состав подземных вод среднекаменноугольного водоносного горизонта на северо-западе города охарактеризован двумя периодами: 1) с 1925 по 1927 гг. по данным И. Р. Хецрова; 2) с 1973 по 1975 гг. по результатам, полученным при инженерно-геологических исследованиях [1].

В 1925—1927 гг. воды, поступающие из восьми водозаборных скважин, имели гидрокарбонатный магниево-кальциевый и кальциево-магниевый состав и невысокую, мало изменяющуюся по площади минерализацию 0,37—0,49 г/л. Наиболее высокие концентрации были у гидрокарбоната и кальция. Концентрация компонентов уменьшалась в следующей последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{Ca} \cong \text{Mg} > \text{SO}_4 > \text{Na} + \text{K} > \text{Cl}$ . Реакция воды не была постоянной и изменялась от слабощелочной (рН 7,42) до щелочной (рН 8,40). Все воды находились в состоянии пересыщения по отношению к кальциту и доломиту. Величины активностей ионов кальция были довольно высокими ( $10^{-3,20}$ — $10^{-3,0}$  моль/л) и стабильными.

Как приведено ранее (см. табл. 13), снижение напора вод среднекаменноугольного водоносного горизонта в 1910—1925 гг. составило 7 м, а к 1973 г. напор уменьшился на 31 м и на многих участках горизонт стал безнапорным.

Минерализация вод отложений среднего карбона в 1973—1975 гг. изменялась от 0,2 до 0,9 г/л. При этом закономерность в распределении различно минерализованных вод в пределах площади района не устанавливается. Отсутствует связь между типом химического состава вод и величиной их минерализации: так, воды гидрокарбонатного кальциевого типа имели минерализацию 0,3—0,4 г/л, а минерализация сульфатных, натриево-кальциевых вод составляла всего 0,2 г/л. Химический состав вод очень разнообразен и представлен различными типами (табл. 15). Преобладали гидрокарбонатно-сульфатные воды с переменным катионным составом. Концентрация компонентов уменьшалась в сле-

## Химический состав вод среднекаменноугольного водоносного горизонта северо-западного района (по состоянию на 1973—1975 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный кальциевый	0,3—0,4	4
Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	0,3—0,5	12
Гидрокарбонатный кальциевый-магниевый	0,5	1
Гидрокарбонатный магниевый	0,3	1
Гидрокарбонатный натриево-магниевый	0,5	1
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	0,2—0,9	9
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	0,3—0,5	2
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриево-кальциевый	0,3	1
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,2—0,9	3
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый-магниевый	0,4	2
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый-магниевый	0,3—0,4	3
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый	0,3—0,9	3
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый-натриевый	0,5	1
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриевый	0,5—0,7	3
Сульфатно-гидрокарбонатный натриевый	0,2—0,3	2
Хлоридно-гидрокарбонатный кальциевый	0,4	1
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый	0,9	1
Гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-кальциевый	0,5	1
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый-магниевый	0,6	1

дующей последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} \approx \text{Na} + \text{K} \approx \text{Cl} > \text{Mg}$ . Минерализация составляла 0,3—0,9 г/л. Значительно меньше были распространены воды гидрокарбонатного типа, в катионном составе которых доминировали то кальций, то магний. Уменьшение концентраций компонентов в этих водах происходило в порядке  $\text{HCO}_3 > \text{Ca} > \text{SO}_4 > \text{Cl} \approx \text{Na} + \text{K} \approx \text{Mg}$ . Минерализация составляла 0,3—0,5 г/л.

Подземные воды среднего карбона имели слабощелочную и щелочную реакцию (рН 7,5—9,5). Преобладали насыщенные и пересыщенные по отношению к кальциту и доломиту воды, но большая часть вод близка к равновесию с этими породами. В отдельных скважинах воды агрессивны по отношению к кальциту и доломиту. По отношению к последнему агрессивными свойствами обладали воды из значительно большего числа скважин. Активность углекислоты в водах изменялась значительно: амплитуда между крайними величинами активности достигала трех порядков, но преобладали значения от  $10^{-4,80}$  до  $10^{-3,70}$  моль/л. Активность ионов кальция варьировала в меньших ( $10^{-3,80}$ — $10^{-2,70}$  моль/л) по сравнению с активностью углекислоты пределах. В большом количестве вод значения активностей ионов кальция колебались в пределах от  $10^{-3,40}$  до  $10^{-2,70}$  моль/л. Слабоагрессивные, близкие к равновесию с кальцитом воды могли рас-

творить небольшое (не более 1,5 г/л) количество кальцита. Растворяющая способность наиболее агрессивной воды достигала 8,88 г/л.

Изменения минерализации, химического состава и насыщенности подземных вод в вертикальном разрезе на территории северо-запада района охарактеризованы на период с 1973 по 1975 гг.

Сопоставление величин минерализации подземных вод грунтового горизонта четвертичных отложений и верхне- и среднекаменноугольных водоносных горизонтов показало, что минерализация не остается постоянной, а изменяется как по площади, так и по вертикальному разрезу. При этом закономерности ее изменения ни по площади, ни по глубине выявить не удалось. На основании исследований, проведенных по 28 скважинам, которыми пройден грунтовый горизонт четвертичных отложений и верхнекаменноугольный горизонт и вскрыт среднекаменноугольный, установлено, что в 11 скважинах с увеличением глубины залегания водоносного горизонта происходит одновременное увеличение и минерализации вод; в 13 скважинах увеличение глубины залегания водоносного горизонта сопровождалось снижением минерализации, а в 4 скважинах происходили разнонаправленные изменения минерализации вод с увеличением глубины их залегания. Также закономерно изменялся с увеличением глубины и химический состав подземных вод (табл. 16).

В целом в пределах района отмечается снижение агрессивности подземных вод в вертикальном направлении: от вод четвертичных отложений к водам каменноугольных горизонтов.

Сопоставление степени насыщения подземных вод кальцитом и доломитом показало, что характер изменения насыщенности был различным. Увеличение агрессивности происходило как в направлении от вод четвертичных отложений к водам верхне- и среднекаменноугольных водоносных горизонтов (табл. 17, скв. 1—5), так и в обратном (см. табл. 17, скв. 6—12).

Из сопоставления табл. 16 и 17 следует, что агрессивность подземных вод возрастала как при уменьшении минерализации (скв. 1, 3—5), так и при ее увеличении (скв. 2). При снижении агрессивности также отмечалось как увеличение минерализации вод (скв. 6, 7, 9, 11), так и ее уменьшение (скв. 8, 12), а в водах скв. 10 увеличение пересыщения происходило и при снижении и при возрастании минерализации вод среднекаменноугольного водоносного горизонта. Однако чаще появление агрессивных вод в каменноугольных горизонтах происходит при значительном уменьшении минерализации вод (см. табл. 16 и 17, скв. 4, 5).

Сопоставление во времени величин минерализации вод среднекаменноугольного водоносного горизонта показало, что в 1925—1927 гг. она была ниже, чем в 1973—1975 гг. В 1925—1927 гг. все воды были пересыщены по отношению к кальциту и доломиту, а в 1973—1975 гг. наряду с пересыщенными водами были и насыщенные и ненасыщенные (агрессивные). Изменения во времени минерализации, химического состава и степени насыщения вод

Изменение минерализации и химического состава подземных вод  
по вертикальному разрезу в северо-западном районе  
(по состоянию на 1973—1975 гг.)

Номер анализа	Номер скважины	Минерализация, г/л	Индекс водоносного горизонта	Тип воды
43	1	1,01	Q	Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый
44	1	0,49	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевонатриево-кальциевый
63	2	0,41	Q	Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый
64	2	0,86	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый
153	3	0,70	Q	Хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый
154	3	0,44	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевомгниевый
155	3	0,40	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевомгниевый
176	4	1,5	Q	Гидрокарбонатный магниевокальциевый
177	4	0,53	C <sub>3</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
201	5	0,72	Q	Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый
202	5	0,16	C <sub>2</sub>	Гидрокарбонатный натриево-кальциевый
97	6	0,46	Q	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
98	6	0,81	C <sub>3</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевокальциевый
99	6	0,71	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
100	7	0,37	Q	Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый
101	7	0,57	C <sub>3</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевокальциевый
102	7	0,55	C <sub>3</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
103	7	0,86	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый
111	8	0,47	Q	Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый
112	8	0,26	C <sub>3</sub>	Гидрокарбонатный кальциевый
136	9	0,46	Q	Гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый
137	9	0,63	C <sub>2</sub>	Гидрокарбонатно-сульфатный магниевокальциевый
198	10	0,49	Q	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
199	10	0,33	C <sub>2</sub>	Гидрокарбонатный магниевокальциевый
200	10	0,62	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый

Номер анализа	Номер скважины	Минерализация, г/л	Индекс водоносного горизонта	Тип воды
218	11	0,26	Q	Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый
219	11	0,66	C <sub>3</sub>	Сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый
220	11	0,87	C <sub>2</sub>	Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
222	12	0,66	Q	Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый
223	12	0,32	C <sub>2</sub>	Сульфатный магниевое-кальциевый

среднего карбона обусловлены изменением гидродинамического режима и смены восходящей вертикальной фильтрации (в условиях превышения напора вод нижнего карбона над напором вод среднего, которые существовали в 1925—1927 гг.) на нисходящую.

*Первый опорный пункт* наблюдений за режимом вод среднекаменноугольного горизонта располагался в западной части города на I надпойменной террасе р. Москвы. Снижение напора вод по скв. 1 за период 1927—1958 гг. составило 33 м. Сопоставление изменений напоров во времени показало, что если в 1925—1926 гг. напор вод нижнего карбона был выше, чем напор вод среднего карбона, то в 1956—1958 гг. соотношение напоров на этом опорном пункте стало обратным. С 1930 по 1960 г. из скважины поступала гидрокарбонатная кальциево-магниево-магневая вода, минерализация которой практически не изменялась (0,25—0,30 г/л). Уменьшение концентраций компонентов в воде происходило в направлении:  $\text{HCO}_3 > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{SO}_4 \cong \text{Cl} \cong \text{Na} + \text{K}$ . В период наблюдений минерализация и химический состав воды практически не изменились: колебания концентраций химических элементов (кроме гидрокарбоната) не превышали 10 мг/л. Содержание гидрокарбоната изменялось от 176,3 до 209,2 мг/л. Наиболее значимыми были изменения реакции воды: в 1930 г. рН составлял 7,95, а к 1958—1959 гг. произошло снижение до 7,40. Одновременно в воде появились в незначительном количестве нитраты, а окисляемость повысилась в 1958 г. в два раза по сравнению с 1950 г. За этот же период (1950—1958 гг.) пьезометрический уровень снизился на 20,3 м. Произошли изменения и состояний физико-химических равновесий в системе подземные воды — карбонатные горные породы — растворенные газы. В 1940—1950 гг. воды находились в состоянии пересыщения по отношению к кальциту и доломиту, а в 1958—1959 гг. из скважины поступали агрессивные, не насыщенные по отношению к кальциту (рис. 4) и доломиту воды. Величины активностей иона кальция в воде в течение всего периода наблюдений (1930—1960 гг.) были стабильны, и образование аг-

Изменение насыщенности подземных вод по отношению к кальциту и доломиту по вертикальному разрезу в северо-западном районе (по состоянию на 1973—1975 гг.)

Номер анализа	Номер скважины	pH	$\mu$	Индекс водоносного горизонта	$-\lg a \text{ CO}_2$	$-\lg \text{Ca}^{2+}$	$-\lg K_c$	$-\lg K_d$
43	1	7,5	0,019	Q	3,4618	2,6530	7,7964	16,3625
44	1	7,6	0,0093	C <sub>2</sub>	3,7799	3,1184	8,3788	16,981
63	2	7,8	0,0216	Q	5,0978	2,5492	6,6963	15,89
64	2	7,2	0,0078	C <sub>2</sub>	3,3462	2,9359	8,5626	17,6125
153	3	7,8	0,0144	Q	4,1069	3,4633	8,0088	16,6599
154	3	8,4	0,0096	C <sub>2</sub>	4,6096	2,8942	7,7235	15,0979
155	3	7,8	0,0097	C <sub>2</sub>	4,1817	2,9606	8,3261	16,5588
176	4	7,3	0,0256	Q	2,8332	2,8074	7,6352	15,3561
177	4	7,3	0,0114	C <sub>3</sub>	3,5094	3,2589	8,4018	17,2507
201	5	8,0	0,0165	Q	4,3160	2,7233	7,7184	15,7447
202	5	7,4	0,0028	C <sub>2</sub>	3,9208	3,4262	9,2233	19,1473
97	6	7,1	0,0092	Q	3,3003	2,8986	8,6781	18,8307
98	6	7,3	0,0158	C <sub>3</sub>	3,2246	2,7831	8,0882	16,4575
99	6	7,3	0,0139	C <sub>2</sub>	3,2780	2,7642	8,1168	16,6658
100	7	7,0	0,0075	Q	3,3976	3,0556	9,1337	18,8199
101	7	7,6	0,011	C <sub>3</sub>	3,6338	2,8989	8,0136	16,2128
102	7	7,5	0,011	C <sub>3</sub>	3,6751	2,8665	8,2220	17,0534
103	7	7,5	0,0169	C <sub>2</sub>	3,4093	3,1413	8,2311	16,0923
111	8	7,3	0,0091	Q	3,6209	3,0572	8,7585	18,2205
112	8	8,1	0,0047	C <sub>3</sub>	4,3471	3,2071	8,0355	16,4361
136	9	7,1	0,0095	Q	3,4261	3,6132	8,7884	18,3112
137	9	7,7	0,0132	C <sub>2</sub>	3,8870	2,9590	8,2598	16,3865
198	10	7,2	0,0096	Q	3,3406	3,5361	8,4841	17,6415
199	10	8,0	0,0058	C <sub>2</sub>	4,1523	3,3466	8,0336	16,2130
200	10	8,6	0,0123	C <sub>2</sub>	4,6554	3,3851	7,5213	14,4824
218	11	7,1	0,0051	Q	3,5892	3,2287	9,3157	19,3175
219	11	7,7	0,0131	C <sub>3</sub>	3,8608	2,9038	8,0453	16,4612
220	11	7,3	0,0163	C <sub>2</sub>	3,2429	2,6350	7,9586	17,2609
222	12	6,8	0,0136	Q	2,9826	2,6466	8,7100	18,7251
223	12	9,5	0,0070	C <sub>2</sub>	6,1798	3,0796	6,9401	14,1231

рессивных вод по отношению к карбонатным породам произошло в результате увеличения активности  $\text{CO}_2$ .

В 1958—1959 гг. концентрации ряда компонентов в воде (хлора, сульфата, натрия), не связанных с составом карбонатных пород, практически не изменились. Не претерпела изменений и минерализация воды, химический состав ее также остался прежним. Все это дает возможность предполагать, что причиной изменения pH и агрессивности воды могло явиться окисление органических веществ в результате их осушения и развития депрессионной во-

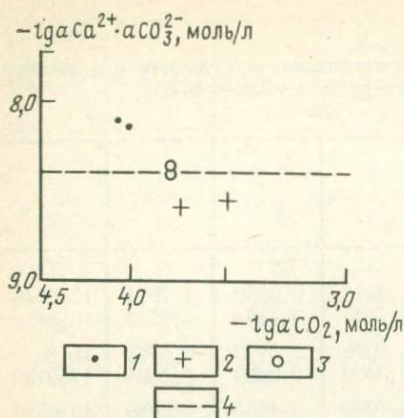


Рис. 4. График зависимости  $-lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-lg aCO_2$  для подземных вод нижнекаменноугольного горизонта по первому опорному пункту:

1 — на 1940, 1950 гг.; 2 — на 1958, 1959 гг.; 3 — на 1960 г.; 4 — линия произведения растворимости (здесь и на последующих рисунках)

исчезли нитраты, нитриты, аммиак, рН снизился до 7,6 и вода перестала быть агрессивной к карбонатным породам.

Второй опорный пункт расположен на пойменной и частично на I надпойменной террасах г. Москвы, на участке слияния главной доюрской долины с ее северо-западным притоком. Положение пьезометрического уровня вод среднего карбона в пределах этого участка за период наблюдений значительно изменилось (табл. 18).

На участке этого опорного пункта, по данным за 1901—1940 гг., напор вод нижнего карбона был выше, чем напор вод среднего карбона. В 1946—1952 гг. в среднекаменноугольном водоносном горизонте сформировалась единая депрессионная воронка, в центре которой А. А. Гаврюхиной отмечены два участка с наиболее низкими отметками (38 и 41 м) гидронизопьез. Участок второго опорного пункта находился на западном склоне местного наиболее низкого очага депрессии. Напор вод среднекаменноугольного горизонта снизился до 56 м.

Сработка напора вод нижнекаменноугольного горизонта была установлена в 1941—1950 гг.: уровень установился также на отметке +56 м.

Для характеристики химического состава подземных вод использованы данные за период с 1925 по 1962 г. В течение этого

Таблица 18

Пьезометрический уровень среднекаменноугольного водоносного горизонта

Номер скважины	Год наблюдения	Пьезометрический уровень, м	Номер скважины	Год наблюдения	Пьезометрический уровень, м
2	1896	81,8	2	1937	82,1
1	1898	82,4	1	1935	82,1
3	1951	72,4	—	1958	55,0

## Химический состав подземных вод среднекаменноугольного горизонта

Тип воды	Год наблюдений	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный кальциевый	1925—1930 1958—1962	0,76—1,0	9
Гидрокарбонатный натриево-кальциевый	1960	1,07	1
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	1926, 1962	0,8—1,1	2

времени из водоносного горизонта поступала вода с относительно повышенной минерализацией (0,75—1,1 г/л). При этом в 1925—1930 гг. минерализация воды была постоянной, она равнялась 0,76 г/л, а в 1960—1962 гг. составляла 1—1,2 г/л. Увеличение минерализации было вызвано возрастанием концентраций всех компонентов. Преобладали гидрокарбонатные кальциевые воды (табл. 19).

Единичные пробы в 1960 и 1962 гг. имели гидрокарбонатный натриево-кальциевый или сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый состав. Результаты наблюдений за составом воды в течение 1930—1958 гг. отсутствуют.

Анализ показал постоянное присутствие нитратов, достигающее 38,2 мг/л; расход кислорода на окисляемость колебался от 1,2 до 5,1 мг/л. Распределение концентраций химических элементов в порядке их снижения в основном происходило в последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{Ca} > \text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{Mg} \approx \text{Na} + \text{K}$ . В единичных пробах, отобранных в 1960, 1962 гг., концентрация сульфата была выше концентрации кальция, содержание натрия превышало содержание магния. Величины рН изменялись от 7,20 до 7,43. Все воды были не агрессивны по отношению к кальциту (рис. 5) и доломиту. Активность ионов кальция была высокой и довольно постоянной (от  $10^{-2,84}$  до  $10^{-2,58}$  моль/л).

Активность ионов карбоната в течение всего периода наблюдений была низкой и изменялась более значительно (от  $10^{-5,62}$  до  $10^{-5,09}$  моль/л). Формирование химического состава подземных вод среднекаменноугольного горизонта происходило в результате растворения карбонатных пород и медленно идущей инфильтрации грунтовых загрязненных вод.

Воды нижнекаменноугольного горизонта в 1925—1927 гг. имели небольшую минерализацию (0,47—0,54 г/л) и однородный химический состав.

Наиболее высокие концентрации были у сульфата, гидрокарбоната, кальция. Снижение содержаний компонентов состава происходило в последовательности:  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} + \text{K} \approx \text{Cl}$ . В одной пробе воды концентрация гидрокарбоната была выше, чем сульфата. Значения рН изменились от 8,25 до 7,73.

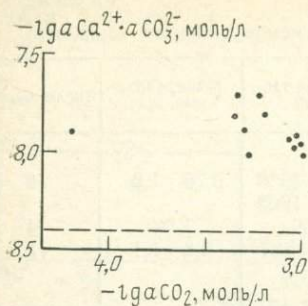


Рис. 5. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод среднекаменноугольного горизонта по второму опорному пункту на 1925—1962 гг.

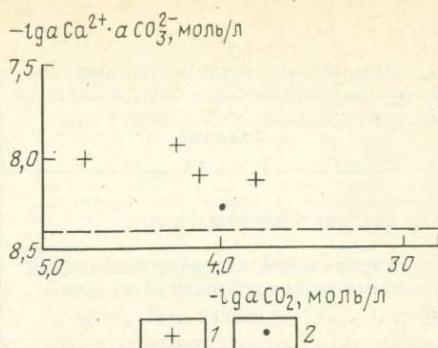


Рис. 6. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод среднекаменноугольного горизонта по третьему опорному пункту:  
1 — на 1925—1928 гг.; 2 — на 1950 г.

Все воды были пересыщены по отношению к кальциту и доломиту и характеризовались высокой и стабильной активностью иона кальция.

**Третий опорный пункт** располагался несколько южнее второго и находился на пойменной террасе правобережья р. Москвы. На этом участке режимные наблюдения проводились по средне- и нижнекаменноугольным водоносным горизонтам.

Напор вод среднего карбона на этом участке за период 1925—1958 гг. снизился с 81,9 до 54 м. Анализ изменений напоров вод средне- и нижнекаменноугольного горизонтов показал, что с 1901 г. по 1958 г. напор вод нижнего карбона превышал напор вод среднего, а в 1960 г. напор вод среднего карбона стал выше напора вод нижнего, по А. А. Гаврюхиной. Данные о наблюдениях за составом вод среднего карбона имеются за 1925—1928 гг. В 1950 г. был сделан еще один анализ воды. Минерализация вод в 1925—1928 гг. колебалась от 0,42 до 0,53 г/л, при этом максимальное ее значение было в 1928 г.; в 1950 г. из скважины получена гидрокарбонатная магниевонариевая вода с минерализацией 0,41 г/л. Снижение минерализации произошло в основном за счет уменьшения концентраций сульфата и кальция. В 1925—1928 гг. преобладали сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые воды (табл. 20).

Наиболее высокие концентрации отмечены у гидрокарбоната и сульфата. Содержание хлора было низким и не превышало 10 мг/л. Снижение концентрации компонентов происходило в последовательности:  $HCO_3 > SO_4 > Ca > Mg \cong Na + K > Cl$ . Анализ показал практическое отсутствие в воде соединений азота. Реакция воды — щелочная (рН 7,73—8,34); вода не обладала растворяющей способностью по отношению к кальциту (рис. 6) и доломиту.

В период наблюдений в воде происходило постепенное уменьшение состояния ее пересыщения по отношению к карбонатным

Химический состав вод среднекаменноугольного водоносного горизонта

Тип воды	Год наблюдений	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный магниевый-натриевый	1950	0,41	1
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	1925	0,48	1
	1928	0,49	1
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриево-кальциевый	1928	0,53	1
Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый-магниевый	1925	0,48	1

породам, снижение щелочной реакции, уменьшение концентрации сульфата, значительное изменение активностей ионов кальция. Вероятно, что причиной отмеченных изменений явилось постепенное увеличение подтока подземных вод.

Динамический режим нижнекаменноугольного водоносного горизонта по третьему опорному пункту характеризуется на основании данных А. А. Гаврюхиной по двум скважинам (табл. 21).

Сработка напора в течение 1908—1956 гг. составила 27 м. Напорный градиент вод средне- и нижнекаменноугольных водоносных горизонтов в 1925—1926 гг. составил минус 0,35. Отрицательный знак свидетельствует, что напор нижнекаменноугольного горизонта был больше среднекаменноугольного. Это соотношение напоров сохранилось до 1958 г.

Химический режим вод характеризуется по данным наблюдений скв. 3 за периоды 1925—1931 и 1950—1961 гг. Минерализация изменялась во времени от 0,32 до 0,53 г/л. Преобладали воды гидрокарбонатно-сульфатного состава, и только во второй половине 1959 г. и в 1961 г. состав стал сульфатно-гидрокарбонатным кальциево-магниевым (табл. 22).

Наиболее высокими концентрациями обладали гидрокарбонаты, сульфаты, кальций. Снижение концентраций компонентов происходило в последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} \cong \text{Mg} > \text{Na} + \text{K} \cong \text{Cl}$ .

Таблица 21

Пьезометрический уровень нижнекаменноугольного горизонта

Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м	Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м
3	1908	90,2	3	1948	65,0
2	1926	85,2	3	1950	63,4
3	1926	83,8	2	1951	67,1
3	1932	75,0	3	1951	62,8
2	1948	69,2	2	1956	62,9

## Химический состав вод нижнекаменноугольного горизонта

Тип воды	Год наблюдений	Минерализация, г/л	Число анализов
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-магниевый	1959	0,45	1
	1961	0,45	1
Гидрокарбонатно-сульфатный магниевокальциевый	1925	0,49	1
	1931	0,49	1
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый	1926	0,32	1
	1959	0,53	1

В основном воды были насыщены и пересыщены по отношению к кальциту (рис. 7) и доломиту, но в 1959 г. наблюдалась тенденция к снижению насыщенности и в 1962 г. получена вода, обладавшая слабоагрессивными свойствами по отношению к кальциту. Активность ионов кальция в период наблюдений была довольно стабильной ( $10^{-3,27}$ — $10^{-3,04}$  моль/л), а активность уголекислоты колебалась от  $10^{-4,77}$  до  $10^{-3,80}$  моль/л. Следовательно, снижение насыщенности подземных вод нижнекаменноугольного горизонта происходило не за счет активности ионов кальция, а в результате увеличения активности уголекислоты, наибольшая величина которой наблюдалась в 1961 г. впервые. Высокая активность уголекислоты свидетельствует о более тесной связи водоносного горизонта с атмосферой. Это дает возможность полагать, что после 1958 г. в соотношении напоров ниже- и среднекаменноугольных горизонтов произошли изменения: в результате значительного снижения напора нижнекаменноугольного горизонта напор среднекаменноугольного стал выше и на участке установился нисходящий переток

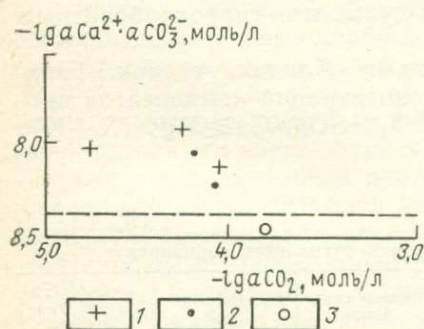


Рис. 7. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод нижнекаменноугольного горизонта по третьему опорному пункту:

1 — на 1925—1931 гг.; 2 — на 1959 г.; 3 — на 1961 г.

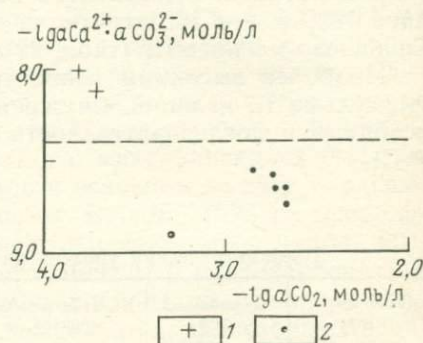


Рис. 8. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод среднекаменноугольного горизонта по четвертому опорному пункту:

1 — на 1930 г.; 2 — на 1959—1963 гг.

Пьезометрический уровень среднекаменноугольного водоносного горизонта

Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м	Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м
1	1930	81,4	1	1932	76,4
2	1931	80,0	1	1948	71,9
1	1931	78,0	1	1956	59,4
2	1932	79,3	2	1956	59,5

вод, что отразилось и на изменении химического состава (см. табл. 20 и 22).

*Четвертый опорный пункт* расположен на правобережной пойменной террасе р. Москвы на участке слияния двух протоков дюрсской эрозионной долины. Режимные наблюдения проводились по средне- и нижнекаменноугольным водоносным горизонтам.

В течение 26 лет пьезометрический уровень среднекаменноугольного водоносного горизонта понизился на 20 м по скв. 2 и на 22 м по скв. 1 (табл. 23).

Минерализация подземных вод в 1930 г. была относительно низкой (0,47—0,48 г/л), в 1959—1963 гг. отмечалось постепенное ее увеличение от 0,62 до 0,99 г/л. Химический состав также изменялся (табл. 24).

В 1930 г. воды имели гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав. Снижение концентраций компонентов в этих водах происходило в последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Cl}$ . В 1959—1963 гг. из скважин поступали сульфатно-гидрокарбонатные воды, в катионном составе которых доминировал кальций. Снижение концентраций химических элементов в водах этого состава было менее упорядоченным и может быть записано в виде

Таблица 24

Химический состав вод среднекаменноугольного водоносного горизонта

Тип воды	Год наблюдений	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный кальциево-магниевый	1930	0,48	2
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый	1959	0,62	1
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	1963	0,99	1
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-магниевый	1960	0,88	1
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	1962	0,99	1
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый	1961	0,78	1
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-магниевый	1962	0,90	1
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	1961	0,92	1
Гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатный магниевый	1959	0,62	1

Оценка растворяющей способности подземных вод среднекаменноугольного водоносного горизонта по отношению к кальциту

Номер анализа	Год наблюдений	Номер скважины	рН		СО <sub>2</sub> агрессивная, мг/л	СаСО <sub>3</sub> , растворяющийся, мг/л
			измеренный	равновесия		
44	1959	1	7,0	7,378	11,07	25,160
48	1960	1	6,9	6,924	2,26	5,131
45	1961	1	6,7	6,860	19,25	43,760
46	1962	1	6,8	6,934	13,61	30,940
47	1963	1	6,8	6,852	5,64	12,830
50	1962	2	6,8	6,878	8,883	20,19
51	1962	2	6,8	6,850	5,922	13,46

$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} > \text{Na} + \text{K} \cong \text{Cl} \cong \text{Mg}$ . Высокие концентрации сульфата, хлора и натрия в водах, отобранных в 1959—1963 гг., свидетельствуют о загрязнении вод среднего карбона за счет грунтовых или поверхностных вод. Воды из скв. 1 в 1930 г. и из скв. 2 в 1961 г. имели щелочную реакцию (рН 7,6—7,7), пробы воды 1959—1963 гг. были нейтральными (рН 6,7—7,0). Состояние равновесия воды с водоносными карбонатными породами в период наблюдений также претерпело существенные изменения. Воды скв. 1 в 1930 г. были пересыщенными по отношению к кальциту (рис. 8) и доломиту. В период 1959—1963 гг. воды обеих скважин были агрессивными по отношению к указанному карбонатным породам. Амплитуды колебания величин активностей ионов кальция в пересыщенных и не насыщенных по отношению к кальциту и доломиту водах были примерно одинаковыми. Активность СО<sub>2</sub> и окисляемость в ненасыщенных водах значительно выше, чем в пересыщенных. Количественная оценка агрессивных свойств подземных вод приведена в табл. 25.

Динамический режим нижнекаменноугольного водоносного горизонта наблюдался по двум скважинам. Данные наблюдений приведены в табл. 26.

Таблица 26

Пьезометрический уровень нижнекаменноугольного водоносного горизонта

Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м	Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м
3	1920	94,5	3	1950	70,0
3	1931	84,0	4	1958	54,0
3	1949	71,0			

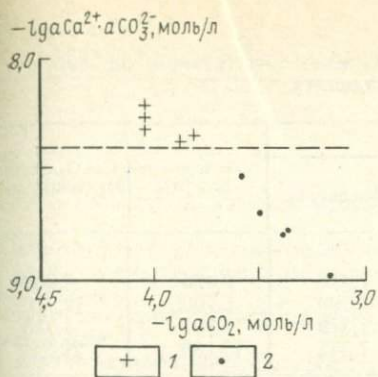


Рис. 9. График зависимости  $-\lg a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-}$  от  $-\lg a\text{CO}_2$  для подземных вод среднекаменноугольного горизонта по четвертому опорному пункту:

1 — на 1956—1958 гг.; 2 — на 1960—1963 гг.

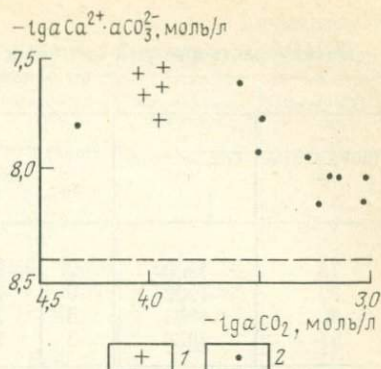


Рис. 10. График зависимости  $-\lg a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-}$  от  $-\lg a\text{CO}_2$  для подземных вод среднекаменноугольного горизонта по пятому опорному пункту:

1 — на 1925—1930 гг.; 2 — на 1957—1963 гг.

Снижение напора во времени происходило неравномерно, но в целом было намного больше, чем в среднекаменноугольном горизонте. В результате соотношения напоров изменились и напор вод среднего карбона с 1956—1958 гг. стал выше, чем напор нижнекаменноугольного горизонта. В последующие годы превышение напора вод среднего карбона над нижнекаменноугольным горизонтом продолжало увеличиваться.

На основании наблюдений за составом подземных вод нижнекаменноугольного водоносного горизонта, проведенных в 1956—1963 гг. по одной и той же скважине, установлено, что пределы изменений величины минерализации во времени составляли 0,35—0,5 г/л. Вода гидрокарбонатно-сульфатная кальциево-магниевая. Уменьшение концентраций компонентов происходило в следующем порядке:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} + \text{K} > \text{Cl}$ . Значения рН изменялись от 7,65 до 7,0, при этом наметилась тенденция к переходу щелочной реакции в нейтральную, которая отмечена в 1963 г. В таком же направлении происходило и изменение насыщенности подземных вод: в 1956—1958 гг. воды были насыщены и пересыщены по отношению к кальциту и доломиту, а в 1960—1963 гг. стали агрессивными к этим породам. Увеличение растворяющей способности вод по отношению к карбонатам обусловлено снижением рН и увеличением активности  $\text{CO}_2$  во времени (рис. 9). Активность иона кальция за это время практически не изменилась. Характеристика агрессивности вод по отношению к кальциту приведена в табл. 27. Изменение состояния физико-химических равновесий в водах средне- и нижнекаменноугольных горизонтов, появление в 1959—1960 гг. вод, агрессивных по отношению к рассматриваемым карбонатным породообразующим минералам, и дальнейшее увеличение растворяющей способности вод в 1962—

Оценка растворяющей способности вод нижнекаменноугольного горизонта по отношению к кальциту

Номер анализа	Год наблюдений	Номер скважины	рН		СО <sub>2</sub> агрессивная, мг/л	СаСО <sub>3</sub> растворяющийся, мг/л
			измеренный	равновесия		
78	1960	3	7,4	7,418	0,4264	0,9691
79	1962	3	7,2	7,399	5,7060	12,970
80	1963	3	7,3	7,379	1,987	4,513
57	1963	3	7,0	7,342	13,130	29,84

1963 гг. были обусловлены, возможно, не только нисходящим вертикальным перетоком и вызванным им смешением вод на этом участке, но и значительным боковым подтоком вод по погребенной татаровской долине.

Пятый опорный пункт режимных наблюдений за средне- и нижнекаменноугольными водоносными горизонтами расположен на пойменной террасе р. Москвы южнее впадения р. Язуы. Режим среднекаменноугольного водоносного горизонта характеризуется по четырем скважинам.

Сведения о динамическом режиме приводятся за период 1913—1958 гг. (табл. 28), о химическом — за период 1925—1963 гг.

Снижение напора среднекаменноугольного водоносного горизонта за 45 лет составило 27,2 м. При этом наиболее интенсивно снижение происходило в 1935—1938 и 1950—1958 гг.

Сопоставление режима пластовых давлений вод среднего и нижнего карбона позволило выявить, что за время наблюдений произошли изменения в соотношении напоров: до 1950 г. напор вод нижнего карбона превышал напор среднего, а в последующий период (1955—1958 гг.) в связи с более интенсивным снижением напора в нижнекаменноугольном горизонте напор вод среднего карбона стал выше.

Таблица 28

Пьезометрический уровень среднекаменноугольного водоносного горизонта

Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень, м	Номер скважины	Год наблюдений	Пьезометрический уровень
2	1913	72,2	4	1938	67,0
1	1924	70,0	4	1939	67,0
2	1935	67,8	1	1950	52,0
1	1935	65,4	—	1958	45,0
2	1938	60,8			

## Химический состав вод среднекаменноугольного водоносного горизонта

Тип воды	Год наблюдений	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	1961	0,94	1
	1963	0,87	1
Гидрокарбонатный кальциевый-натриевый	1962	0,84	1
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	1925—1930	0,61—0,74	4
	1957—1958	0,9—0,92	2
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый-магниевый	1930	0,8	1
Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриево-кальциевый	1960	0,7	1
Сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатный магниевый-натриево-кальциевый	1961	1,0	1
Хлоридно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	1959	1,05	1
Хлоридно-гидрокарбонатный натриево-магниевый-кальциевый	1961	1,07	1
Гидрокарбонатно-хлоридный магниевый-натриевый	1957	1,27	1

Минерализация подземных вод на территории этого опорного пункта в период наблюдений изменялась: наименее минерализованными (0,6—0,8 г/л) воды были в 1925—1930 гг. В 1957—1961 гг. минерализация воды из скв. 1 изменялась от 0,68 до 1,27 г/л. В этот же период концентрации хлора и сульфата превышали соответственно 100 и 150 мг/л.

Состав воды отличался достаточным разнообразием (табл. 29). Преобладали сульфатно-гидрокарбонатные магниевый-кальциевые или кальциевый-магниевые воды, в которых концентрации компонентов убывали в последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} \approx \text{Mg} \approx \text{Cl} > \text{Na} + \text{K}$ . Отклонения от этой последовательности установлены для вод из скв. 1, в которых в 1957—1961 гг. содержание хлора было выше, чем кальция. В ряде проб концентрация натрия превышала концентрацию магния и кальция. В 1925—1930 гг. для вод была характерна щелочная реакция (рН 7,91—8,01), в течение 1957—1963 гг. щелочность воды снизилась (рН 7,6—7,2). Все воды были насыщенными и пересыщенными по отношению к кальциту (рис. 10) и доломиту. Однако в течение 1957—1963 гг. насыщение вод по отношению к карбонатным породам стало несколько меньше, чем было в 1925—1930 гг. К тому же периоду было приурочено и увеличение активности  $\text{CO}_2$  в водах, колебавшееся от  $10^{-3,57}$  до  $10^{-3,03}$ . Активность ионов кальция в течение всего периода наблюдений была довольно высокой и изменялась в пределах  $10^{-3,04}$ — $10^{-2,77}$  моль/л. Значительная изменчивость минерализации и концентраций сульфата, хлора и натрия, которая отмечалась как по площади опорного пункта, так и во времени, и некоторое уменьшение насыщенности подземных вод компонентами

## Химический состав вод средне- и нижнекаменноугольных водоносных горизонтов

Тип воды	Год наблюдений	Минерализация, г/л	Число анализов
Гидрокарбонатный магниево-кальциевый	1957—1960	0,85	2
Гидрокарбонатный натриево-магниево-кальциевый	1958	0,80	2
Гидрокарбонатный магниево-натриево-кальциевый	1959	0,87	
Гидрокарбонатный магниево-натриево-кальциевый	1961	0,92	1
Хлоридно-гидрокарбонатный натриево-магниево-кальциевый	1963	0,91	1

карбонатных пород свидетельствуют о слабой защищенности водоносного горизонта на этом участке и о проникновении в напорный водоносный горизонт речных или грунтовых вод. По этому же опорному пункту имеются данные по режиму вод, откачивавшихся скв. 5. Скважина пробурена в 1909 г., вода фонтанировала, и высота напора была на 6 м выше устья скважины. Этой скважиной осуществлялась одновременная эксплуатация вод средне- и нижнекаменноугольного водоносных горизонтов. Сработка напора вод с 1909 по 1958 г. составила 45 м. Минерализация в 1957—1963 гг. составляла 0,8—0,92 г/л. Состав вод во времени изменялся, но преобладали гидрокарбонатные воды (табл. 30).

В 1957—1961 гг. в воде доминировали гидрокарбонат, сульфат, кальций. Снижение концентраций компонентов происходило в последовательности:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} > \text{Na} + \text{K} > \text{Cl} > \text{Mg}$ . В 1960—1963 гг. установлено постепенное увеличение содержания хлора, и в 1960—1961 гг. концентрации компонентов снижались в порядке:  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Ca} > \text{Cl} > \text{Na} + \text{K} > \text{Mg}$ , а в 1963 г. содержание хлора увеличилось еще более и превысило концентрацию кальция. Реакция воды от слабощелочной в 1958 г. (рН 7,3) стала к 1961, 1963 гг. нейтральной (рН 7,0). Изменялось во времени и состояние физико-химического равновесия вод с карбонатными породами: из пересыщенных в 1957—1960 гг. они в 1961, 1963 гг. превратились в насыщенные как по отношению к кальциту (рис. 11), так и по отношению к доломиту. При этом активности углекислоты и ионов кальция в воде за период наблюдений характеризовались высокими значениями:  $10^{-3,17}$ — $10^{-2,82}$  и  $10^{-2,92}$ — $10^{-2,83}$  моль/л. Величина рН вод в 1957—1960 гг. была равна 7,3; в 1961, 1963 гг. из скважины поступали воды, имевшие нейтральную реакцию (рН 7,0) и наиболее высокие значения активности углекислоты ( $10^{-2,89}$ — $10^{-2,82}$  моль/л).

Пятый опорный пункт находился в центре депрессионных воронок ниже- и среднекаменноугольных водоносных горизонтов. Сопоставление химического состава и минерализации вод, а также содержаний отдельных компонентов свидетельствует о том, что в пополнении указанных водоносных горизонтов принимали

участие просачивающиеся сверху загрязненные грунтовые воды. Развитие депрессионных воронок сопровождалось увеличением уклонов и скоростей движения подземных вод в породах карбона, но тем не менее воды в 1925—1960 гг. имели высокую активность ионов кальция и находились в состоянии пересыщения по отношению к кальциту и доломиту. Снижение пересыщения и появление в 1961 и 1963 гг. вод, равновесных с указанными карбонатными породами, было обусловлено смешением вод в условиях превышения напора среднекаменноугольного горизонта над напором вод нижнекаменноугольного.

Расчеты физико-химических равновесий, выполненные для вод среднего и нижнего карбона, находившихся в различных зонах гидродинамических давлений, которые изменялись в направлении с северо-запада на юго-восток, показали, что состояния равновесий в подземной гидросфере изменялись по площади, во времени и с глубиной залегания водоносного горизонта.

До 1930 г. в пределах всех рассмотренных опорных пунктов воды среднего и нижнего карбона находились в состоянии пересыщения по отношению к кальциту и доломиту. В более поздний период (1958—1963 гг.) воды обоих горизонтов находились в различных состояниях равновесий. Однако совершенно очевидна тенденция к снижению пересыщения вод во времени (табл. 31). В 1957—1963 гг. воды среднего карбона находились в состоянии пересыщения по отношению к карбонатам только на участках второго и пятого опорных пунктов, что обусловлено значительным подтоком загрязненных грунтовых вод в среднекаменноугольный водоносный горизонт, который происходил в условиях сработки напоров каменноугольных горизонтов. Видимо, частично нисходящая фильтрация загрязненных грунтовых вод и явилась причиной образования пересыщенных и насыщенных вод средне- и нижнекаменноугольных отложений на участке пятого опорного пункта в 1957—1963 гг.

В целом в условиях эксплуатации снижение гидродинамических давлений водоносных горизонтов сопровождалось формированием ненасыщенных по отношению к кальциту и доломиту подземных вод. Процесс растворения известняков и доломитов карбона в ненасыщенных подземных водах продолжается и в настоящее время, о чем свидетельствует образование карстовых воронок на поверхности земли, что сопровождается деформацией зданий.

Совпадение некоторых участков распространения агрессивных по отношению к карбонатным породам подземных вод с районами

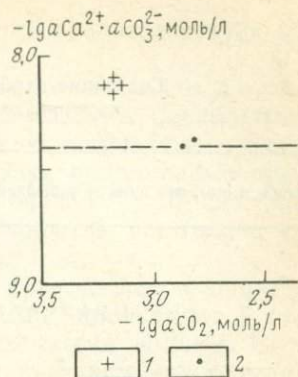


Рис. 11. График зависимости  $-lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-lg aCO_2$  для подземных вод ниже-среднекаменноугольного горизонта по пятому опорному пункту: 1 — на 1957—1960 гг.; 2 — на 1961—1963 гг.

Состояние карбонатно-кальциевого равновесия в водах  
каменноугольных горизонтов на 1925—1963 гг.

Район и опорные пункты наблюдений	Годы наблюдений	Состояние равновесия	
Среднекаменноугольный горизонт			
Северо-западный	1925—1927	Пересыщены	
Первый	1940—1950		
Второй	1925—1930		
Третий	1925—1928		
Четвертый	1930		
Пятый	1925—1930		
Северо-западный	1973—1975	Пересыщены, насыщены, не насыщены	
Первый	1958—1960	Не насыщены	
Второй	1958—1962	Пересыщены	
Третий	1950	Близки к насыщению	
Четвертый	1959—1963	Не насыщены	
Пятый	1957—1963	Пересыщены	
Нижнекаменноугольный горизонт			
Северо-западный	1925—1927	Нет сведений	
Первый	1925—1933	Пересыщены	
Второй	1925—1933		
Третий	1925—1959	Близки к насыщению	
Четвертый	1956—1958		
Пятый	1957—1960		Пересыщены
Северо-западный	1973—1975	Нет сведений	
Первый	1958—1960		
Второй	1958—1962		
Третий	1961		Не насыщены
Четвертый	1960—1963		Насыщены
Пятый	1961—1963		

деформации поверхности земли и сооружений свидетельствует об активизации современного карста.

Условия развития карста в известняках и доломитах. Карбонатные отложения являются самыми распространенными осадочными породами платформ. Они встречаются среди отложений всех геологических систем, образуя подчиненные прослои различной мощности в терригенных осадках, или слагают мощные толщи морского генезиса, почти полностью состоящие из карбонатных породообразующих минералов.

Растворение известняков и доломитов, приводящее к образованию карстовых пустот в карбонатной толще, происходит в результате взаимодействия этих пород с подземными водами. Растворяющая способность вод определяется состоянием карбонатно-кальциевого и карбонатно-кальциево-магниевого равновесий в системе подземные воды—горные породы—растворенная углекислота. На контакте подземных вод с карбонатными породами растворение будет происходить до тех пор, пока вода не станет насыщенной по отношению к этим породам. После насыщения растворение карбонатных пород может продолжаться при условии увеличения растворяющей способности воды под влиянием увеличения давления углекислоты, изменения температуры и химического состава вод. В том случае, если растворяющая способность подземных вод останется неизменной, дальнейшее изменение пород должно в основном прекратиться. Однако наличие пересыщенных по отношению к кальциту подземных вод свидетельствует о том, что вода сохраняет свойства растворения и после того, как предел насыщения достигнут. Возможные причины образования пересыщенных природных вод, находящихся в метастабильном равновесии по отношению к кальциту, были разобраны ранее.

В основном среди подземных вод распространены воды, которые являются насыщенными или пересыщенными по отношению к карбонатным породам. Такие воды формируются в условиях медленного их движения по породам, когда скорость движения вод меньше скорости растворения карбонатных пород. Такое перемещение подземных вод осуществляется в поровом пространстве, по плоскостям напластований неоднородных по составу разностей пород и по зонам мелкой трещиноватости. При этом движение подземных вод может быть нисходящим, восходящим и по уклону депрессионной воронки. Значительно менее развиты ненасыщенные воды, которые распространены на отдельных участках как в четвертичных отложениях, так и в каменноугольных породах. Формирование ненасыщенных подземных вод в толщах карбона происходит в условиях большой скорости движения подземных вод, которая значительно превышает скорость процесса растворения. Большая скорость движения подземных вод обеспечивает быстрый перенос растворенных компонентов карбонатных пород и поэтому воды не достигают состояния насыщения по отношению к карбонатным породам. Такая скорость возможна при интенсивных откачках или при перемещении вод в значительных пустотах, обра-

зовавшихся в карбонатных толщах в результате имевшего место ранее интенсивного растворения и выщелачивания пород, т. е. по выработанным ранее карстовым каналам или по трещиноватым зонам.

Анализ распространения по вертикальному разрезу подземных вод с различным состоянием карбонатно-кальциевого и карбонатно-кальциево-магниевого равновесий показал, что в районе существуют два типа изменения состояний равновесий с глубиной. Для первого типа характерно возрастание насыщенности подземных вод по отношению к карбонатным породам, т. е. по мере углубления осуществляется переход ненасыщенных (неравновесных) вод к насыщенным и пересыщенным. Для второго типа свойственно уменьшение насыщенности подземных вод растворенными компонентами карбонатных отложений, происходящее с увеличением глубины залегания водоносных пород. В пределах северо-западного района преобладает первый тип изменений равновесий в системе подземные воды—горные породы—растворенная углекислота. Возрастание степени насыщенности подземных вод с глубиной является закономерным процессом изменения состояния физико-химических равновесий, происходящего при взаимодействии вод с породами в ходе медленного просачивания или движения подземных вод.

Рассмотрим особенности формирования второго типа изменения равновесий в толще водоносных пород с глубиной в зависимости от характера и условий движения подземных вод. Этот тип вертикальной изменчивости состояния равновесий тесно связан с развитием карстового процесса. Одним из основных вопросов изучения карста является характер циркуляции подземных вод и закономерности их движения в порах и других пустотах карбонатных пород.

В настоящее время принято, что движение подземных вод по отдельным разобленным каналам происходит с большими скоростями (турбулентное движение), а сплошной поток близок к ламинарному движению. Однако известны случаи турбулентного режима подземных вод в самом массиве закарстованных пород.

Особенности движения подземных вод имеют большое значение для развития карста, так как различная скорость течения воды обуславливает разную интенсивность растворения пород и переноса растворенных веществ. Характер движения подземных вод в карбонатных породах следует рассматривать также и с позиций изменения состава и растворяющей способности подземных вод в условиях смешения вод различных потоков, горизонтов и струй. Исследованиями советских ученых Ф. Ф. Лаптева, Н. А. Огильви и Я. Ф. Пакалнет установлено, что при смешении двух неагрессивных подземных вод образуются воды, которые обладают растворяющей способностью по отношению к карбонатным породам и бетонам. Наиболее благоприятной обстановкой для формирования такой агрессивной воды является смешение струй воды турбулентного движения с подземными водами, характеризующимися

ламинарным движением. Такие условия имеют место при подъеме подземных вод по зонам тектонических нарушений или при внедрении в водонасыщенную зону нисходящего тока подземных вод по отдельным карстовым каналам.

Турбулентные потоки подземных вод — это потоки ненасыщенных, тесно связанных с поверхностью земли вод. В зоне смешения этих потоков с водами водоносных горизонтов, имеющими ламинарное движение, происходит формирование агрессивных подземных вод, вызывающих растворение карбонатных пород и дальнейшее образование в них карстовых пустот. Таков механизм и причины появления ненасыщенных по отношению к карбонатным породам подземных вод, которые вскрываются на значительных глубинах. Этим и объясняется появление ненасыщенных подземных вод на участках, где в гипсометрически более высокозалегающем водоносном горизонте развиты насыщенные или пересыщенные воды, для которых свойственно ламинарное движение.

В зоне аэрации происходит наиболее интенсивное растворение карбонатных пород под влиянием инфильтрующихся талых, дождевых вод и вод поверхностного стока, так как они являются ненасыщенными по отношению к карбонатным породам и их растворяющая способность является наиболее высокой.

Инфильтрация зависит от характера осадков и количественного распределения их по сезонам. В районах с устойчивым снежным покровом значительной мощности сезонная неравномерность в развитии карста обусловлена прежде всего инфильтрацией талых вод. При замерзании воды происходит выпадение карбоната кальция в осадок.

В процессе таяния льда образуются слабоминерализованные гидрокарбонатные натриевые воды, которые являются агрессивными, не насыщенными по отношению к карбонату кальция. Приуроченность образования карстовых воронок к весеннему периоду интенсивной инфильтрации свидетельствует о связи между процессом развития карста и усиленным просачиванием талых и дождевых вод. Многочисленные примеры показывают зависимость активизации карстовых явлений от периода весенней инфильтрации.

В районах хозяйственного освоения, где имеются промышленные предприятия и жилые массивы, в зону аэрации могут поступать сточные или загрязненные воды, а также воды всевозможных утечек из различных водонесущих коммуникаций и сооружений. Объемы и режим инфильтрации таких вод в зону аэрации различны и зависят от сочетания целого ряда естественных и искусственных факторов. При этом наиболее интенсивное поступление вод будет происходить на участках постоянных утечек и сбросов и их влияние на растворение карстующихся пород может быть весьма значительным.

Под воздействием интенсивного водоотбора происходит снижение уровней подземных вод, сопровождающееся постоянным и постепенным увеличением зоны аэрации, мощность которой в толще каменноугольных отложений на территории Москвы достигает

70—110 м. В условиях нисходящей фильтрации вод поверхностного происхождения (атмосферные осадки, воды рек, каналов, водохранилищ) непосредственно в толщу известняков может происходить активизация карстового процесса.

Для более глубоких горизонтов в целом характерно наличие подземных вод, находящихся в состоянии химического и метастабильного равновесия с карбонатными породами; там преобладают насыщенные и пересыщенные по отношению к карбонатным породам подземные воды.

Однако выше было показано, что на отдельных участках в закарстованных толщах на значительной глубине водоносные горизонты содержат и ненасыщенные по отношению к карбонатным породам подземные воды. Распространение таких вод свидетельствует о наличии в районе древнего карста и о боковом поступлении агрессивных вод, которое происходит из более близких к поверхности земли зон и осуществляется по ранее разработанным карстовым кавернам и каналам, имеющим как вертикальное, так и горизонтальное направление. Наличие этажного расположения вторично-кавернозных горизонтов является следствием происшедших в районе в течение геологического развития изменений положения базисов эрозии и связанных с ними уровней карстообразования. В районе исследований пространственная неравномерность закарстованности обусловлена неоднородным фациальным составом карбонатных пород, различной степенью их диагенетических изменений, способствовавших изменению их первоначальной пористости, интенсивностью и направленностью трещиноватости и наиболее интенсивным развитием карстовых каверн в пределах придолинных участков главной московской доюрской и плиоценовой долин.

Частые переходы мелкозернистых известняков в органогенно-обломочные, характеризующиеся меньшей плотностью и наличием пустот между обломками раковин, создают благоприятные условия для движения подземных вод по пустотам и по поверхностям напластования известняков различного сложения и проницаемости. Среди пелитоморфных известняков распространены конгломераты и брекчии, состоящие из обломков известняков, имеющих различную форму и величину и сцементированных карбонатом кальция.

Развитие эпигенетических кавернозных закарстованных горизонтов наиболее интенсивно протекает там, где первичная пористость и трещиноватость пород была наиболее высокой. Водопроницаемость пород зависит от их состава, пористости и трещиноватости. В брекчиевидные, крупнозернистые пористые и трещиноватые известняки и доломиты вода проникает легче и на более дальние расстояния, что способствует их более интенсивному растворению и развитию карста, чем в плотных монолитных разностях этих пород.

От трещиноватости пород зависит развитие карстовых пустот, и многие карстовые полости представляют собой разработанные

водой трещины. Часто устанавливается закономерное расположение карстовых воронок: вытянутость их цепочек на поверхности земли совпадает с направлением трещин.

Исследованиями А. Н. Огильви, проведенными около деформируемого здания, установлено поглощение грунтовых вод четвертичных отложений трещинно-карстовым горизонтом верхнего карбона, происходящее по трещиноватым зонам и через окна в водупорных породах кровли. К природным зонам смешения мощных потоков подземных вод приурочены вновь образовавшиеся карстовые воронки,

В породах неоднородного минерального состава в развитии карста большую роль играет не только растворение породы, но и процессы разрушения, сопровождающиеся изменением ее минерального состава, структуры и физических свойств. Однако и в этих районах объем растворенной породы в несколько раз превосходит объем продуктов разрушения. Этим и объясняется развитие открытых полостей и лишь частичное их заполнение остаточными продуктами разрушения. Скорость карстово-суффозионного процесса, который является одним из гетерогенных процессов литосферы, определяется скоростью наиболее медленно протекающего процесса, т. е. процесса растворения карстующихся пород. Интенсивность растворения пород и развития карста зависит от наличия не насыщенных по отношению к карбонатным породам подземных вод, объема этих вод и скорости их движения.

### **ВОЛЫНО-ПОДОЛЬСКИЙ АРТЕЗИАНСКИЙ БАССЕЙН**

Бассейн располагается в западной части Украинской ССР. Для него характерна приподнятость поверхности кристаллических пород в восточной и северной частях и глубокое погружение в центральной и западной. В соответствии с погружением кристаллического фундамента водоносные осадочные толщи наклонены в западном и юго-западном направлениях. На северо-западе бассейна находится крупное месторождение самородной серы и слабосульфидных подземных вод [5]. Здесь издавна известен мощный источник сульфидной воды с содержанием сероводорода 25 мг/л.

Основной фактический материал по характеристике геологического строения и гидрогеологических условий района получен в результате работ, проведенных сотрудниками Львовской геологической экспедиции под руководством Г. С. Еремина, а также исследований Ю. И. Ветрова, Н. П. Безгина, И. И. Алексеенко и др.

Наличие не выдержанных по площади пород различной водопроницаемости и моноклинальное залегание их создали сложные условия для распространения подземных вод, характеризующихся различным динамическим режимом. На северо-востоке района лежит область развития пресных вод со свободной поверхностью, а на юго-западе находится область глубинных напорных высокоминерализованных вод и рассолов Предкарпатского прогиба.

В пределах района в природной обстановке по гидродинамическим особенностям и условиям формирования подземных вод были выделены три гидрогеологические зоны.

Первая зона — зона питания и развития грунтовых вод гидрокарбонатно-кальциевого состава распространена в северо-восточной гипсометрически наиболее высокой части и является окончанием гидрогеологического региона возвышенности Расточья. В пределах этой зоны под четвертичными песками лежит нижнетортонская толща литотамниевых песков, песчаников и известняков. Эти хорошо проницаемые породы содержат единый поток грунтовых вод, который направлен с северо-востока на юго-запад. Горизонт грунтовых вод включает большие статические и динамические запасы пресных вод. Мощность горизонта 25—30 м. На отдельных пониженных участках в толще четвертичных отложений имеются прослойки глин, где воды приобретают напорный характер. Поверхность грунтовых вод в пределах первой зоны снижается от 300 м абс. высоты на востоке и северо-востоке до 260—270 м абс. высоты на юго-западе. Питание горизонта в пределах зоны осуществляется за счет вертикальной инфильтрации атмосферных осадков через песчаные отложения четвертичного и неогенового (нижнетортонский подъярус) возраста. Кроме того, большой подток грунтовых вод в эту зону поступает с возвышенности Расточья, которая примыкает к территории первой зоны с севера и северо-востока и является областью питания подземных вод огромного региона Предкарпатья.

На юго-западе территория первой зоны ограничена контуром появления и распространения глинистой толщи косовской свиты, которая разделяет грунтовый поток на две части: верхнюю безнапорную и нижнюю, воды которой приобретают напор. При погружении водоносных литотамниевых пород под толщу глин косовской свиты возникает естественный подпор грунтового потока, поэтому положение границы распространения глин косовской свиты на поверхности земли было отмечено наличием многочисленных нисходящих источников пресных вод.

Вторая зона является зоной замедленного движения напорных вод, занимает подавляющую часть территории района и на северо-востоке примыкает непосредственно к первой зоне. Юго-западной границей второй зоны является третья зона близ регионального Предкарпатского разлома.

В пределах второй зоны в четвертичных отложениях распространены грунтовые воды. Верхний напорный горизонт подземных вод приурочен к отложениям верхнего тортоня, в толще которого водопроницаемыми являются песчаники косовской свиты и подстилающие их ратынские известняки, воды которых образуют единый водоносный горизонт напорных подземных вод. В кровле этого горизонта лежат мергели и глины косовской свиты, а в местах отсутствия косовской свиты водоносные песчаники и известняки перекрыты водоносными четвертичными песками. В подошве ратынских известняков залегают слабоводоносные гипсо-

ангидриты или водонасыщенные литотамниевые отложения. Напоры подземных вод на площади второй зоны снижаются в юго-западном направлении в пределах от 260 до 270 м абс. высоты у северо-восточной границы зоны до 230 м абс. высоты у контакта с третьей зоной. Состав подземных вод этой зоны смешанный, преобладают сульфатные кальциевые воды, минерализация изменяется от 2 до 3,8 г/л.

Третья зона была выделена на крайнем юго-западном окончании платформы вдоль Предкарпатского регионального разлома в виде узкой полосы, где гипсо-ангидритовая толща отсутствует. Это область разгрузки с затрудненным движением подземных вод по направлению к Предкарпатскому прогибу. В пределах этой зоны к ратынским известнякам и литотамниевым отложениям приурочен единый горизонт напорных соленых вод хлоридного натриевого состава.

### Природная обстановка

Климат умеренно континентальный, среднегодовое количество осадков составляет 787 мм. Район находится в лесостепной зоне. Площадь лесных массивов составляет около 15 %. Состав лесов смешанный. В орографическом отношении район расположен в пределах Санско-Днестровской пологоувалистой равнины и занимает часть западного склона главного Европейского водораздела, проходящего между бассейнами Черного и Балтийского морей. Рельеф денудационно-аккумулятивный, сформировавшийся под воздействием ледника и потоков талых вод. Общий уклон поверхности района западный. От местных водораздельных возвышенностей поверхность земли полого снижается к долинам рек и ручьев, для которых характерно наличие чрезвычайно широких пойменных террас с заливными лугами и торфяниками.

В геолого-структурном отношении район приурочен к западному склону Русской платформы, примыкающему к внешней зоне Предкарпатского прогиба, которая крупным региональным разломом отделена от внутренней геосинклинальной части прогиба. Образование Предкарпатского прогиба произошло на границе палеогенового и неогенового времени [5]. Характерной особенностью геологического строения района является моноклиналиное падение пород в сторону прогиба и наличие многочисленных зон разломов, в результате которых породы разбиты на блоки, представляющие чередование горстов и грабенов. Верхняя часть геологического разреза трансгрессивно лежит на неровной размытой, падающей на юго-запад поверхности верхнемеловых пород и сложена нижнеоген-миоценовой толщей, в которой преобладают известняки, ангидриты, гипсы, карбонатные песчаники и пески. Глины и мергели не выдержаны по простиранию и имеют подчиненное значение. Отложения нижнего тортона несогласно залегают на верхнемеловых песчаниках и в основании разреза также выражены песчаной фацией нараевского горизонта. Выше лежат

литотамниевые отложения, представленные песчаниками и известняками с прослоями и линзами песков, глин и глинистых мергелей.

Мощность литотамниевых пород значительно варьирует по площади района: на севере она составляет всего 3,4 м, в центре увеличивается до 71,4 м, а на юге и востоке только вскрытая мощность 71,4 и 91,95 м. На кровле отложений залегают породы различного литологического состава и возраста. В центральной и юго-восточной частях района литотамниевые отложения на значительной площади перекрыты толщей гипсо-ангидритов. На многих участках гипсо-ангидриты отсутствуют и литотамниевые отложения залегают непосредственно под известняками ратынского горизонта. По периферии восточной части в разрезе отсутствуют гипсо-ангидриты, ратынские известняки и литотамниевые отложения перекрываются осадками косовской свиты. В ряде мест в этой части района отсутствуют не только гипсо-ангидриты и ратынские известняки, но и слои косовской свиты, а в кровле литотамниевых отложений залегают осадки четвертичного возраста.

На западе района на породах нараевского горизонта трансгрессивно залегают гипсо-ангидритовая толща днестровского горизонта верхнего тортона, представленная ангидритами, гипсо-ангидритами и гипсами с редкими маломощными линзовидными прослоями глин, известняков, песков и песчаников. Уменьшение мощности и выклинивание гипсо-ангидритов происходит в восточном направлении. Мощность толщи достигает 48 м, но имеются участки, где сульфатные породы отсутствуют. Выше залегают известняки ратынского горизонта (верхний тортон). Среди известняков имеются линзы песков, глин, гипсов и ангидрита. Известняки в основном плотные, массивные, состоят из пелитоморфного, часто окремненного кальцита и, по Б. И. Сребродольскому, являются слабобитуминозными. Местами известняки мергелистые. Осерненные разности известняков представлены в основном кристаллическим кальцитом, встречаются участки пелитоморфного карбоната кальция, включения гипса в виде пластинчатых кристаллов и прожилков, приуроченных к трещиноватым зонам. Характерной особенностью осерненных известняков является наличие каверн размером от долей миллиметра до 2 см и более. Часто известняки сильно трещиноваты и образуют отдельные глыбы и небольшие обломки.

Иногда пустоты в известняках бывают выполнены темно-серыми глинами с обломками осерненных известняков. Наибольшая мощность известнякового горизонта приурочена к участкам, где гипсо-ангидритовые отложения отсутствуют. Известняки в виде полосы вытянуты с юго-востока на северо-запад, длина полосы практически не ограничена, ширина изменяется от 0,7 до 7 км; мощность известняков колеблется от долей метра до 25 м. Рельеф кровли известняков неровный, наиболее высокое положение поверхности приурочено к восточной части района, где абсолютные отметки достигают +242 м. В западном направлении происходит

значительное снижение и на западе кровля толщи известняков залегает на высоте +24 м. Установлено также общее закономерное понижение кровли с юга на север.

Границы зоны развития известняков неровные, причудливой формы. На многих участках известняки отсутствуют полностью или же сохранились в виде маломощного горизонта.

Известняки ратынского горизонта закарстованы, при этом наиболее интенсивно карст развивался в разновидностях сероносных пористых и трещиноватых известняков. В описаниях разрезов скважин отмечалась трещиноватость и кавернозность известняков, часто выделялись отдельные интервалы, в пределах которых известняки разрушены до обломочного состояния. При бурении многих скважин наблюдались провалы бурового инструмента в карстовые пустоты. Суммарная глубина провалов в некоторых скважинах достигала 7 м.

На известняках ратынского горизонта несогласно лежат отложения косовской свиты, относимой к верхнему тортону—нижнему сармату. В основании разреза доминируют песчаники; тонкие прослои глин и мергелей имеют подчиненное значение. Песчаники в основном мелко- и тонкозернистые, кварцевые и кварц-глауконитовые, цемент известковистый или глинисто-известковистый. Мощность песчаников не превышает 12 м. В верхней части горизонта содержание глины увеличивается и песчаники постепенно замещаются фацией глин с редкими маломощными прослоями песчаников и мергелей. В восточной части района глинистая толща отсутствует, на западе мощность ее достигает 80—100 м.

На глинистой толще косовской свиты (в западной части района) и на литотамниевых известняках (на востоке) лежат суглинки и глины с включением обломков известняка и иногда гранита. Возможно, что это нижнечетвертичные ледниковые образования (окская морена). Мощность морены 0,5—1 м [5]. Выше залегают песчано-гравийно-галечниковые отложения с пыльной и спорами теплолюбивых растений раннечетвертичного времени. Эти аллювиальные осадки выходят на поверхность земли в восточной части района — на возвышенностях Расточья. Мощность их колеблется от 0,6 до 17 м. Более молодая толща озерно-ледниковых супесей и суглинков относится к средне-позднечетвертичному возрасту. Мощность этих отложений не превышает 15 м. Среднечетвертичные конечно-моренные гряды, слагающие водоразделы, представлены перемьятами суглинками и глинами с включением гравия, гальки, реже валунов кристаллических пород (граниты, гнейсы). Мощность среднечетвертичной морены 2—3 м.

Моренные и озерно-ледниковые осадки перекрыты водно-ледниковыми песками среднечетвертичного возраста, мощность последних на конечно-моренных грядах составляет 1—3 м, а близ долин современных рек и ручьев мощность флювиогляциальных песков увеличивается до 6—12 м.

В четвертичные отложения врезаны долины современных рек Шкло и Верещица. В долинах этих рек развита широкая поймен-

ная терраса. Пойменные отложения представлены песками и торфяниками. Мощность осадков современного аллювия составляет 4—8 м.

Наличие осадочных пород с различной водопроницаемостью обусловило образование нескольких водоносных горизонтов. Первый от поверхности водоносный горизонт приурочен к отложениям четвертичной системы. Среди четвертичных отложений хорошей водопроницаемостью обладают аллювиальные известково-кварцевые крупно- и среднезернистые пески и песчано-гравийно-галечниковые накопления раннечетвертичного возраста. Крупно-обломочный материал представлен обломками известняка и песчаника. Мощность аллювиальных накоплений непостоянна и изменяется от 0,5 до 40 м. Наибольшие мощности приурочены к погребенным древним долинам аллювиального или ледникового генезиса. Перекрывающие древние долины озерно-ледниковые иловатые супеси и суглинки поздние и среднечетвертичного возраста обладают низкой водопроницаемостью.

В толще косовской свиты водоносными являются прослойки и линзы песков и песчаники. Последние совместно с нижележащими ратынскими известняками образуют единый водоносный горизонт, водопроницаемость пород верхней части которого, по данным Г. С. Еремина, значительно (на несколько порядков) ниже, чем водоносность нижележащих ратынских известняков.

Ратынские известняки являются водоносными и характеризуются чрезвычайно неоднородной водопроницаемостью. При этом изменения водопроницаемости по площади на расстоянии между скважинами в 50 м могут достигать 3—4 порядков. Ниже приводятся коэффициенты фильтрации  $k$  известняков ратынского горизонта по данным откачек из одиночных скважин:

Номер скважины	$k$ , м/сут	Номер скважины	$k$ , м/сут
13Б . . . . .	0,22	1300 . . . . .	0,3
32Б . . . . .	6,10	1308 . . . . .	37,8
34Б . . . . .	0,005	12Б . . . . .	32,2
58Г . . . . .	10,6	60Г . . . . .	0,0003
63Г . . . . .	1,84		

Еще бóльшие различия водопроницаемости известняков в зависимости от расположения скважин установлены серией кустовых опытных откачек. Ниже приведены коэффициенты фильтрации по данным кустовых откачек:

Номер скважины	$k$ , м/сут	Номер скважины	$k$ , м/сут
12Б—63Г . . . . .	34,7	12Б—13Б . . . . .	96,9
12Б—60Г . . . . .	35,32	12Б—1254 . . . . .	63,5
12Б—63Г—60Г . . . . .	44,5	12Б—1281 . . . . .	139,5
12Б—112В . . . . .	104,7	12Б—1411 . . . . .	43,5
12Б—1152 . . . . .	70,7	12Б—1409 . . . . .	37,7
12Б—1308 . . . . .	44,0		

Ратынские известняки в природных условиях содержали напорные воды. Изменения величины напора по площади были очень

существенны. Данные высоты напора  $H$  по состоянию на 1/VI 1959 г. приведены ниже:

Номер скважины	$H$ , м	Номер скважины	$H$ , м
13Б . . . . .	54,5	1239 . . . . .	37,14
181Г . . . . .	50,2	1268 . . . . .	49,89
58Г . . . . .	6,7	1297 . . . . .	53,44
63Г . . . . .	83,32	1234 . . . . .	72,35
11Б . . . . .	42,8		

Из некоторых скважин (1172, 1300, 1302 и др.) вода самоизливалась. В результате самоизлива уровень подземных вод за период 1956—1960 гг. понизился на 5 м. В связи с этим данные, приведенные выше, характеризуют уже нарушенный режим, но изменения эти относительно невелики.

В результате длительной опытной откачки, проведенной в 1959 г. из скв. 12Б, находившейся в середине юго-западной части района, сформировалась обширная депрессионная воронка, радиус которой превышал 5 км. При этом отмечались снижения уровней подземных вод не только в скважинах, оборудованных на ратынский горизонт, но и в скважинах режимной сети, по которым наблюдения велись за режимом вод литотамниевых горизонтов. Это свидетельствует о наличии гидравлической связи между водонасыщенными горизонтами этих отложений, которые представляют собой единую водонасыщенную толщу, и о большом боковом подтоке в ратынские известняки вод, поступающих по пластам литотамниевых отложений с востока, из области питания.

На участках отсутствия в кровле водоносного горизонта глинистой толщи косовской свиты происходила частичная разгрузка напорных вод ратынских отложений в четвертичные.

Подземные воды приурочены к прослоям песков и песчаников в толще гипсо-ангидритов. Водообильность этих отложений различная, но в общем невысокая:

Номер скважины	$k$ , м/сут	Номер скважины	$k$ , м/сут
37Б . . . . .	0,26	17Б . . . . .	0,14
39Б; 23Б . . . . .	0,00	62Г . . . . .	0,606
38Б . . . . .	0,013		

При бурении некоторых скважин на контакте ратынских известняков и гипсо-ангидритов отмечались провалы бурового инструмента и наличие закарстованных интервалов; в разрезах других скважин — плотные монолитные гипсо-ангидриты. В зависимости от степени трещиноватости и разрушенности гипсо-ангидриты обладают различной водопроницаемостью. Имеющихся материалов недостаточно для выделения участков, где гипсо-ангидриты являются водопроницаемыми, а где они монолитны и являются водонепроницаемой толщей, отделяющей водоносные ратынские известняки от нижележащего водоносного горизонта литотамниевых пород. Наибольшая вероятность развития трещиноватых закарстованных водопроницаемых гипсо-ангидритов, по-видимому, может быть на участках, где их мощность не превышает 3—5 м, особенно в пределах древних погребенных долин, где они лежат

под четвертичными отложениями. На таких участках коэффициент фильтрации гипсо-ангидритов достигал 63 м/сут.

Основной водоносный горизонт приурочен к литотамниевым отложениям нараевского горизонта нижнего тортона. Воды этого горизонта в течение длительного времени широко используются для централизованного водоснабжения крупных населенных пунктов, расположенных как на территории района, так и за его пределами.

Водопроницаемость литотамниевых отложений в пределах площади района существенно изменялась. Наряду с единичными скважинами, в которых после проведения опытных откачек приток воды отсутствовал (скв. 8Б, 16Б), по большому числу скважин были установлены значительные величины коэффициента фильтрации как по данным одиночных, так и в результате кустовых откачек.

Номер скважины	k, м/сут	Номер скважины	k, м/сут	Номер скважины	k, м/сут
4БГ . . . . .	5,30	12Б—26Г—30Г	24,82	12Б—26Г . . . . .	38,51
44БГ . . . . .	68,00	12Б—26Г—27Г	14,22	12Б—27Г . . . . .	33,31
12БГ . . . . .	51,10	12Б—35Г—44Г	27,01	12Б—28Г . . . . .	32,03
65Г . . . . .	10,90	12Б—33Г—9БГ	17,07	12Б—30Г . . . . .	34,74
67Г . . . . .	3,00	12Б—33Г . . . . .	34,5	12Б—4БГ—14Г	43,59
1128 . . . . .	15,70	12Б—9БГ . . . . .	30,8	12Б—9БГ—14Г	92,25
21Б . . . . .	28,09	12Б—4БГ . . . . .	32,65	64БГ—82Г . . . . .	6,65
15Б . . . . .	0,094	12Б—6Г . . . . .	28,9	64БГ—66Г . . . . .	35,70
19Б . . . . .	0,21	12Б—21Г . . . . .	31,35	64БГ—10Г . . . . .	8,20
20Б . . . . .	0,41	12Б—40Г . . . . .	35,40	64БГ—65Г . . . . .	9,20
9Б . . . . .	8,48	12Б—2Г . . . . .	30,38	65Г—10Г . . . . .	11,90
33БГ . . . . .	6,96	12Б—2Г . . . . .	30,38	64БГ—66Г . . . . .	17,40
1189 . . . . .	5,70	12Б—26Г—30 . . . . .	24,82	64БГ—10Г . . . . .	6,15
1229 . . . . .	26,70	12Б—14Г . . . . .	32,54	64БГ—65Г . . . . .	6,87
12Б—26Ш . . . . .	73,0	12Б—33Г—			
		44БГ . . . . .	27,01		

В северо-восточной и восточной частях района литотамниевые отложения заключают грунтовые воды, в западном направлении в связи с появлением в кровле горизонта глин косовской свиты воды приобретают напор, величина которого, по данным Г. С. Еремина, постепенно возрастает по мере погружения пород в сторону Предкарпатского прогиба. Данные высоты напора по состоянию на 1/VI 1951 г. приведены ниже:

Номер скважины	H, м	Номер скважины	H, м
1Г . . . . .	51,87	37Г . . . . .	26,51
7Г . . . . .	80,45	39Г . . . . .	72,47
14Г . . . . .	37,85	40Г . . . . .	113,45
16Г . . . . .	37,92	41Г . . . . .	6,68
18Г . . . . .	96,50	42Г . . . . .	38,57
19Г . . . . .	102,25	43Г . . . . .	34,41
21Г . . . . .	97,90	15Б . . . . .	64,3
25Г . . . . .	50,06	48Г . . . . .	0,10
26Г . . . . .	82,56	68Г . . . . .	58,59
29Г . . . . .	59,53	12Б . . . . .	77,37
30Г . . . . .	52,05	1069 . . . . .	67,26
31Г . . . . .	58,32	1100 . . . . .	91,3
32Г . . . . .	43,00	1147 . . . . .	80,98

Скважины 14Г, 39Г, 12Б, 33Г и др. фонтанировали. Мощность горизонта не превышала 20 м.

### Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в природной обстановке

Глубина залегания грунтовых вод четвертичных отложений изменялась по площади от 0,3—0,5 м в пределах речных долин до 2—5 м на водоразделах. Минерализация и химический состав значительно различались в пределах района. Наряду с ультрапресными гидрокарбонатными кальциевыми водами имелись азотно-гидрокарбонатные кальциевые, сульфатно-азотные кальциево-кальциевые и сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые. Минерализация достигала 1,4 г/л. Высокие содержания сульфата, хлора, магния и калия обусловлены поступлением вод из более глубоких напорных горизонтов. Чрезвычайно большие концентрации нитрата свидетельствовали о загрязнении грунтового водоносного горизонта с поверхности продуктами распада органических веществ животного происхождения. Грунтовые воды были не насыщенными по отношению к кальциту и гипсу.

Состав вод песчаников косовской свиты верхнего тортона — нижнего сармата в пределах района был достаточно разнообразным. Значительно изменялась и минерализация (табл. 32). Это обусловлено различиями в геологическом строении: гидрокарбонатные кальциевые пресные воды распространены на юго-востоке района (скв. 8Г, 36БГ), где отсутствуют ратынские известняки. Минерализация вод косовских песчаников, залегающих на ратынских известняках, увеличивается, и воды приобретают сульфатный состав (скв. 53БГ, 3Г).

Характер и глубина трещиноватости косовских песчаников обуславливают различный состав и минерализацию вод. Так, весной 1959 г. из скв. 3Г была отобрана проба пресной воды с низким содержанием гидрокарбоната, сульфата и натрия; концентрации этих компонентов понизились в 2—2,5 раза по сравнению с зимним периодом 1958 г. (табл. 33).

Таблица 32

Химический состав подземных вод песчаников косовской свиты (по состоянию на 1958—1959 гг.)

Типы воды	Минерализация, г/л	Число анализов	Номер скважины
Гидрокарбонатно-кальциевый	0,4—0,5	3	8Г, 36БГ
Гидрокарбонатно-сульфатный натриевый	1,0—2,5	2	3Г
Сульфатный кальциевый	2,5	1	53БГ
Сульфатный натриево-кальциевый	2,6	1	53БГ
Сульфатный кальциево-натриевый	3,0	1	53БГ

Минерализация и концентрации компонентов в подземных водах песчаников  
косовской свиты

Номер сква- жины	Время отбора	Минерализация, г/л	Концентрации компонентов, мг/л						
			HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	K
3Г	XI 1958 г.	2,5	750	1016	12	53	13	672	9
3Г	V 1959 г.	1,06	281	443	15	15	3	297	6
8Г	V 1958 г.	0,5	323	44	8	113	6	6	0
36БГ	III 1958 г.	0,5	323	49	13	91	15	22	0
53БГ	V 1959 г.	2,5	311	1450	35	572	24	129	0
53БГ	VI 1959 г.	3,02	476	1613	30	213	55	579	26

Песчаники косовской свиты содержали как не насыщенные, так и насыщенные и пересыщенные по отношению к кальциту воды. По отношению к гипсу все воды были не насыщенными, но пресные воды (скв. 8Г, 36БГ) обладали более высокой агрессивностью, а сульфатные, наиболее минерализованные (скв. 53БГ), были близки к состоянию насыщения гипсом (табл. 34).

Это было обусловлено частичной разгрузкой высоконапорных вод из ратынских известняков в перекрывающие песчаники косовской свиты. Такое явление наблюдалось во время проведения разведочных работ, когда в процессе бурения скв. 12Б из глин косовской свиты с глубины 34 м начала изливаться сульфатная кальциевая вода минерализацией 2,6 г/л, тогда как кровля водопроницаемых песчаников косовской свиты была вскрыта на глубине 64 м.

Не насыщенные по отношению к кальциту воды распространены на участке, где песчаники косовской свиты лежат непосред-

Таблица 34

Значения произведений активностей ионов Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и ионов Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в подземных водах песчаников косовской свиты

Номер сква- жины	Время отбора	pH	-lg a CO <sub>3</sub>	-lg a SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-lg a Ca <sup>2+</sup>	-lg a Ca <sup>2+</sup> · a CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-lg a Ca <sup>2+</sup> · a SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
37	XI 1958 г.	8,5	7,2215	2,3563	3,4308	7,2815	5,787
3Г	V 1959 г.	7,0	3,0508	2,6003	3,8027	9,5342	6,4032
8Г	V 1958 г.	7,0	2,9838	3,6157	3,6157	8,4277	6,3790
36БГ	III 1958 г.	7,0	2,9826	3,5614	2,8611	8,5245	6,4227
53БГ	IV 1959 г.	7,0	3,0105	2,3002	2,5257	8,2166	4,8257
53БГ	V 1959 г.	6,8	2,8624	2,3316	2,3671	8,3099	4,6988
53БГ	VI 1959 г.	7,0	2,8678	2,2321	7,8462	8,3943	5,0182

ственно на толще гипсо-ангидритов (скв. 8Г, 36БГ) или находят-ся в условиях интенсивного подтока вод атмосферных осадков в весенний период в толщу косовских песчаников в районе скв. 3Г.

Среди вод ратынских отложений имелись как пресные, минерализация которых составляла всего 0,8—1 г/л, так и более минерализованные. При этом были широко распространены воды, минерализация которых изменялась от 2 до 3 г/л. Воды, минерализация которых колебалась от 0,8 до 1,7 г/л, вскрыты в западной части района (скв. 1268, 18Н, 1199, 1234, 1308, 1232). Более минерализованные (свыше 3 г/л) были распространены в основном на северо-западе района (скв. 58Г, 1302, 1300, 1172). В восточной части района вода с минерализацией 3,3 г/л поступала из скв. 1145, пробуренной в тектонической зоне.

Особенностью состава вод являлось наличие в них сероводорода. Результаты аналитических определений показали, что суммарные концентрации  $H_2S + HS^-$  достигали 34—80 мг/л, при этом основную часть составляли гидросульфиды. В целом в районе преобладали воды сульфатного кальциевого состава, для которых характерна различная минерализация (0,8—3 г/л). Наиболее высокую минерализацию до 3,6 г/л имели воды гидрокарбонатно-сульфатного натриево-кальциевого, сульфатного натриево-кальциевого и сульфатного кальциево-натриевого состава (табл. 35).

Таблица 35

Химический состав подземных вод ратынских отложений  
(по состоянию на 1955—1956 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов	Номера скважин
Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый	3,6	1	1302
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриевый	3,5	1	1172
Гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридный кальциево-натриевый	2,4—2,5	3	1238
Сульфатный кальциевый	0,86—3,0	27	1135, 1285, 13Б, 11Б, 9Б, 12Б, 32Б, 34Б, 1234, 126, 1268, 18Н, 63Г, 1503, 1199, 1274, 1373, 1281, 22*
Сульфатный натриево-кальциевый	1,2—3,6	12	1300, 1145, 1241, 34Б, 1500, 1232, 58Г, 1297, 1268
Сульфатный кальциево-натриевый	2,6—3,5	4	1172, 1238
Сульфатный натриевый	1,7	1	1308

\* Источник.

Минерализация и концентрации компонентов в подземных водах  
ратынских известняков

Номер скважины	Время отбора	Минерализация, г/л	Концентрация компонентов, мг/л					
			HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na+K
58Г	V 1959 г.	3,6	498	1719	232	497	42	517
1300	IV 1956 г.	3,5	594	1506	156	525	25	319
1302	IV 1956 г.	3,6	767	1613	177	528	36	415
1308	XII 1956 г.	1,7	229	929	28	10	10	507
1274	II 1956 г.	2,6	402	1434	9	671	24	27
1281	XI 1956 г.	2,7	433	1470	28	679	23	61
1500	VI 1957 г.	2,9	561	1443	28	378	36	408
1234	II 1956 г.	1,0	97	617	15	214	34	31
181	XII 1957 г.	1,5	61	952	9	317	18	84
1199	X 1955 г.	0,86	94	512	7	188	11	48

Минерализация по площади изменялась в основном в 2—3 раза. Воды с минерализацией менее 2 г/л занимали незначительный по размерам участок на севере района. Преобладали воды, минерализация которых превышала 2 г/л. Содержания сульфата были наиболее высокими и достигали 1,5—1,7 г/л. Концентрации гидрокарбоната были меньше, но во многих пробах воды они составляли одну третью или одну четвертую часть от величины минерализации. Содержания кальция были близки к концентрациям гидрокарбоната (табл. 36).

Распределения по площади вод с высокими концентрациями гидрокарбоната и сульфата были в основном близки и совпадали с распространением наиболее минерализованных вод. В целом в природной обстановке в районе преобладали сульфатные кальциевые воды, в которых содержания элементов в порядке убывания можно записать в виде: SO<sub>4</sub> > HCO<sub>3</sub> > Ca > Na+K > Cl > Mg.

Минерализация и концентрация элементов в подземных водах ратынских отложений изменялись не только по площади, но и во времени. Амплитуда минерализации составляла 0,1—0,3 г/л, при этом за период наблюдений отмечалось как возрастание минерализации (табл. 37, скв. 1172, 1241, 1285, 34Б, 1297), так и ее снижение (скв. 1238, 1232). Из некоторых водопунктов в течение нескольких лет поступала вода с постоянной минерализацией (скв. 12Б, источник 22).

Концентрация сульфата из скв. 1241, 1285 оставалась практически постоянной в течение периода наблюдений или было отмечено ее снижение (скв. 1172, 1238, 34Б, 1297, 1232).

Содержание хлора было довольно стабильно (скв. 1241, 1285, 1232) или резко возрастало (скв. 34Б, 1238, 1297). В воде ряда скважин во времени происходило увеличение содержания гидрокарбоната до 0,1—0,7 г/л (скв. 1238, 1241, 1172, 1285, 34Б). Из

Изменения во времени минерализации и концентрации компонентов  
в подземных водах ратынских известняков

Номер сква- жины	Время отбора	Минерализация, г/л	Концентрация компонентов, мг/л							
			HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	Na+K	K
1172	X 1955 г.	3,1	340	1709	137	403	30	—	515	—
1172	IV 1956 г.	3,37	570	1618	161	253	31	—	719	—
1172	XI 1956 г.	3,5	820	1475	154	246	30	—	761	—
1241	XII 1955 г.	2,7	436	1479	26	384	34	—	383	—
1241	IV 1956 г.	3,0	601	1325	22	487	31	—	252	—
1241	XI 1956 г.	2,8	564	1421	23	412	34	—	370	—
1241	XII 1957 г.	2,8	534	1423	25	390	34	333	—	19
1238	XII 1955 г.	2,7	457	1593	15	226	16	—	559	—
1238	II 1956 г.	2,4	584	502	549	174	52	—	517	—
1238	IV 1956 г.	2,4	591	511	548	170	54	—	521	—
1238	XI 1956 г.	2,5	598	541	544	184	52	—	518	—
1268	IV 1956 г.	1,3	109	816	11	266	22	—	82	—
1268	I 1958 г.	0,9	43	598	12	119	22	126	—	0
1285	IV 1956 г.	2,9	430	1564	77	574	31	—	222	—
1285	XI 1956 г.	3,0	518	1541	81	594	31	—	235	—
1285	VIII 1957 г.	3,0	512	1506	88	597	27	226	—	3
34Б	VI 1957 г.	2,8	268	1669	34	527	36	226	—	22
34Б	VI 1957 г.	3,1	486	1565	133	582	36	269	—	5
34Б	VIII 1957 г.	3,0	500	1548	118	606	32	227	—	0
1232	II 1956 г.	1,5	61	1013	23	255	29	—	174	—
1232	IV 1956 г.	1,2	98	765	21	209	22	—	127	—
12Б	VIII 1956 г.	2,5	405	1360	11	611	17	75	—	0
12Б	IX 1959 г.	2,5	398	1398	21	620	35	61	—	0
1297	IV 1956 г.	3,1	164	1971	35	505	55	—	310	—
1297	XI 1956 г.	3,2	534	1590	137	502	34	—	329	—
22 *	I 1958 г.	2,3	318	1339	4	617	13	27	—	0
22 *	XII 1956 г.	2,3	329	1344	8	629	17	16	—	3

\* Источник.

всех приведенных в табл. 37 скважин вода самоизливалась. Характер изменения концентраций компонентов из этих фонтанирующих скважин позволяет предполагать, что рост содержания хлора был обусловлен подтоком вод из более глубокой части водоносной толщи, а увеличение содержания гидрокарбоната и одновременное снижение концентрации сульфата можно объяснить процессами, происходившими в условиях движения вод под воздействием самоизлива из скважин и бокового подземного подтока с северо-востока, из области питания. В результате взаимодействия вод с минеральным составом и органическим веществом пород под влиянием сульфатредукции в водах происходило снижение концентраций сульфата и увеличение содержаний гидрокарбоната. Как правило, в этих водах были установлены значительные концентрации гидросульфида (80 мг/л) и аммония

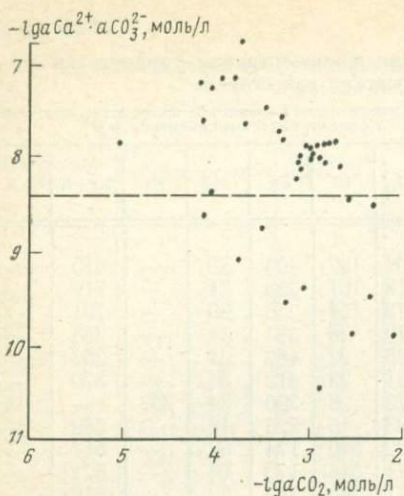


Рис. 12. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод ратынских отложений в природных условиях на 1955—1967 гг.

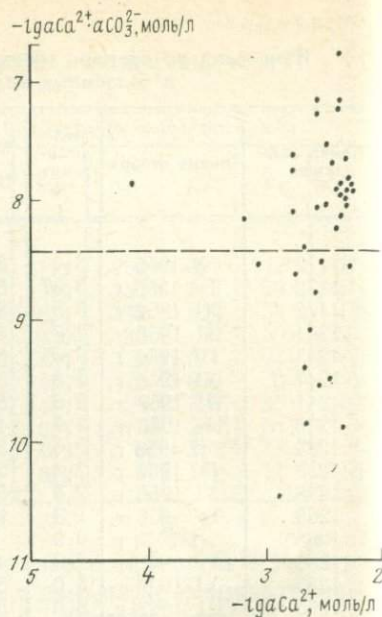


Рис. 13. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для подземных вод ратынских отложений в природных условиях на 1955—1967 гг.

(40 мг/л). Наличие этих компонентов в подземных водах свидетельствует о преобразовании органики.

В ратынских известняках в природной обстановке и слабо нарушенных условиях в результате самоизлива и опытных откачек из скважин, на территории района преобладали насыщенные и пересыщенные по отношению к кальциту воды (рис. 12, 13; табл. 38). Не насыщенные агрессивные по отношению к кальциту воды поступали лишь из единичных скважин (скв. 1232, 1234, 18Н, 1199, 1268, 1297, 1241). При этом состояние равновесия воды также не было постоянным во времени (табл. 39).

В 1955—1965 гг. происходило как увеличение агрессивности подземных вод ратынских известняков по отношению к кальциту (скв. 1172, 1268), так и ее уменьшение (скв. 1238, 34Б, 1232, 1297).

Как показано в табл. 37 и 38, воды ратынских известняков обладали различной растворяющей способностью по отношению к гипсам (рис. 14). При этом в пределах района преобладали насыщенные и близкие к состоянию насыщения воды, величина  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  которых не превышала  $10^{-4,6}$ — $10^{-4,8}$  моль/л. Изменения во времени состояния сульфатно-кальциевого равновесия были относительно невелики: по мере самоизлива вод из скважин и источника происходило незначительное снижение степени насыщения вод гипсом (см. табл. 39). На состав и агрессивные свойства вод большое влияние оказывает наличие значительной

Произведение активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   
в подземных водах ратынских известняков

Номер сква- жины	Время отбора	pH	$-\lg a \text{CO}_2$	$-\lg a \text{SO}_4^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{CO}_3^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{SO}_4^{2-}$
58Г	V 1959 г.	7,0	2,8646	2,2707	2,4918	8,0380	4,7625
1300	IV 1956 г.	7,0	2,7862	2,3246	2,4323	7,8989	4,7570
1302	IV 1956 г.	8,0	3,6944	2,3135	2,3997	6,7747	4,7128
1308	XII 1956 г.	9,0	5,0291	2,3521	4,1339	7,8438	6,4861
12Б	IX 1959 г.	7,0	2,9594	2,3614	2,2273	7,9674	4,6887
1274	II 1956 г.	7,0	2,9370	2,3577	2,3036	7,9311	4,6515
1281	XI 1956 г.	7,0	2,9359	2,3504	2,3053	7,9007	4,6457
1500	VI 1957 г.	7,0	2,7739	2,3029	2,5735	8,0546	4,8765
1234	II 1956 г.	6,0	2,5313	2,5704	2,6539	9,8655	5,2242
18Н	XII 1957 г.	6,5	3,2444	2,4234	2,5467	9,4716	4,9702
1199	X 1955 г.	6,5	3,0379	2,6221	2,6017	9,4024	5,3061

трещиноватости пород и карстовых каверн. В описании разрезов некоторых скважин (1232, 1238, 1268, 1285, 1297) отмечались прослои разрушенных до обломочного состояния известняков и провалы бурового инструмента (скв. 1302, 1308). Мощный (60 л/с) восходящий источник с высоким содержанием сероводорода приурочен к трещиноватой зоне. Влияние разрушенных до обломочного состояния прослоев известняков или значительной их тектонической нарушенности на состав и агрессивность подземных вод различно: на одних участках нарушенные вертикально ориентированные зоны разломов и наклоненные с юго-востока на северо-запад пласты разрушенных известняков могли способствовать поступлению в водоносный горизонт вод из более высоко гипсометрически залегающего водоносного горизонта или явиться путями вывода в приповерхностную зону подземных более минерализованных вод со значительной глубины.

Как правило, воды, насыщенные или пересыщенные по отношению к кальциту, являлись насыщенными и к гипсу. Исключение составляли лишь воды из скв. 1308, 1234, 18Н, 1199, 1297, 1268 и источника. В первых четырех скважинах это было обусловлено разбавлением вод за счет смешения с пресными водами, что привело к образованию менее минерализованных вод с относительно пониженными концентрациями всех компонентов и активностей ионов кальция и сульфата. В водах из скв. 1234, 18Н и 1199 очень низкими были активности ионов карбоната. Изменение состояния равновесия подземных вод с кальцитом (см. табл. 39, скв. 1297, 1268, ист. 22) было обусловлено резким уменьшением активности иона карбоната. Растворяющая способность вод по отношению к кальциту изменялась значительно (табл. 40).

Изменения во времени произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в подземных водах ратынских известняков

Номер сква- жины	Время отбора	pH	$-\lg a \text{CO}_3$	$-\lg a \text{SO}_4^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{CO}_3^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{SO}_4^{2-}$
1172	X 1955 г.	8,0	4,0333	2,2332	2,5287	7,2826	4,8189
1172	IV 1956 г.	7,5	3,2952	2,2447	2,7794	7,7550	5,0237
1172	XI 1956 г.	7,0	2,6553	2,2855	2,7854	8,1013	5,0709
1241	XII 1955 г.	8,0	3,9201	2,3897	2,5662	7,1671	4,8851
1241	IV 1956 г.	7,5	3,2774	2,3584	2,4425	7,4004	4,8008
1241	XI 1956 г.	6,5	2,3002	2,3231	2,5355	8,5061	4,8586
1241	XII 1957 г.	7,0	2,8207	2,3102	2,5564	8,0579	4,8666
1238	XII 1955 г.	7,5	4,1575	2,2701	2,7780	8,6254	5,0481
1238	II 1956 г.	7,0	2,7724	2,7208	2,7972	8,2507	5,5153
1238	IV 1956 г.	7,5	3,2696	2,7124	2,8114	7,7617	5,5239
1238	XI 1956 г.	7,5	3,2656	2,6919	2,7822	7,7284	5,4741
1285	II 1956 г.	7,0	2,8400	2,3224	2,3871	7,9076	4,7096
1285	IV 1956 г.	7,0	3,4690	2,3076	2,3875	7,4972	4,6952
1285	XI 1956 г.	7,5	2,8468	2,3210	2,3728	7,9000	4,6938
1285	VIII 1957 г.	7,0	2,8311	2,3307	2,3663	7,8982	4,6966
34Б	VI 1957 г.	7,0	2,8755	2,3160	2,3862	7,9466	4,7024
34Б	VI 1956 г.	7,0	3,1274	2,2688	2,4296	8,2376	4,6984
34Б	VIII 1957 г.	8,0	3,8775	2,3235	2,3686	6,9337	4,6921
1232	II 1956 г.	7,0	3,7440	2,3864	2,6574	9,0820	5,0438
1232	IV 1956 г.	7,5	4,0313	2,4767	2,7014	8,4133	5,1780
1297	IV 1956 г.	6,0	2,3423	2,2009	2,4767	9,4995	4,6776
1297	XI 1956 г.	7,0	2,8338	2,3068	2,4067	7,9212	4,7143
1268	IV 1956 г.	7,0	3,4881	2,4770	2,6024	8,7711	5,0794
1268	I 1958 г.	6,0	2,8771	2,5307	2,9094	10,4660	5,4400
22 *	I 1958 г.	6,5	2,5514	2,3692	2,3163	8,5482	4,6851
22 *	XII 1958 г.	7,0	3,0691	2,3490	2,3788	8,1285	4,7228
22 *	V 1959 г.	6,0	2,0596	2,6820	2,3578	9,1075	4,7661
22 *	XII 1965 г.	7,2	3,2398	2,3711	2,3117	7,8321	4,6828

\* Источник

Все воды ратынских отложений находились в состоянии равновесия с каолинитом (рис. 15).

В толще гипсо-ангидритов водоносными являются прослои песков и песчаников. На закарстованных участках водоносны непосредственно и сами гипсо-ангидриты, к которым приурочены сульфатные кальциевые и хлоридно-сульфатные натриевые воды (табл. 41).

Минерализация вод в центральной части района составляла 2,5—2,6 г/л, а скв. 62Г, пробуренная на северо-западе района, содержала более минерализованную воду, что, по-видимому, было обусловлено значительным подтоком вод из нижней части гипсо-ангидритов. Косвенным подтверждением справедливости такого предположения является наиболее высокая для этих отложений

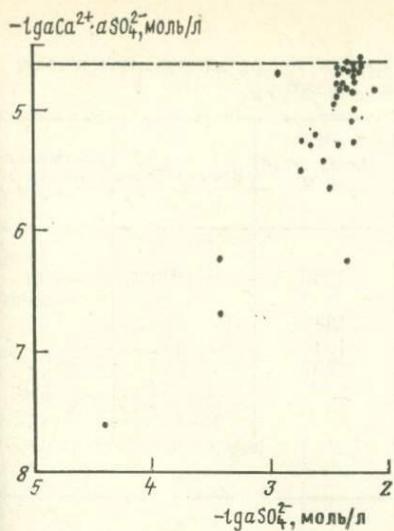


Рис. 14. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  от  $-\lg aSO_4^{2-}$  для подземных вод ратынских отложений в природных условиях на 1955—1965 гг.



Рис. 15. График зависимости  $\lg aK^+ / aH^+$  от  $-\lg aH_4SiO_4$  для подземных вод в природных условиях. 1—2 — в отложениях (1 — ратынских, 2 — литотамниевых); 3 — граница полей устойчивости минералов

водопроницаемость ( $k=0,6$  м/сут). Скв. 62Г вошла только в верхнюю часть гипсо-ангидритов, вскрытая мощность составила всего 3 м. В пределах вскрытой части разреза разрушенные гипсо-ангидриты или прослои песчаных пород, по которым мог бы осуществляться боковой приток вод, отсутствовали. Это подтверждается и снижением уровня воды в этой скважине во время опытной откачки из ратынских известняков (скв. 12Б), которая проводилась 21—24/V 1959 г. В это время уровень воды в скв. 62Г понизился с 10,05 до 31,9 м.

Относительно пониженная минерализация воды из скв. 26Ш связана с подтоком пресных вод из нижележащих литотамниевых отложений. Это подтверждается незначительным снижением уровня воды в скв. 26Ш (с глубины 0,8 до 1,55 м), зафиксированным во время опытной откачки из скв. 12Б в 1956 г.

Минерализация, концентрация компонентов и состав вод гипсо-ангидритовых отложений, полученных из скв. 37Б, 38Б, близки к водам ратынских и литотамниевых пород, залегающих в кровле и подоше толщ гипсо-ангидритов. Воды гипсо-ангидритов являются пересыщенными по отношению к кальциту, за исключением вод из скв. 26Ш, и близки к равновесию с гипсом (табл. 42).

В природной обстановке минерализация и химический состав подземных вод литотамниевых отложений значительно варьировали по площади. Наиболее распространенными были пресные воды, минерализация которых составляла 0,3—0,4 г/л. Эти воды

Таблица 40

Оценка растворяющей способности подземных вод ратынских известняков по отношению к кальциту

Номер скважины	Время отбора	Растворяющая способность вод, мг/л	Номер скважины	Время отбора	Растворяющая способность вод, мг/л
1199	X 1955 г.	67,63	1238	II 1956 г.	Нет сведений
1232	II 1956 г.	13,74			
1232	IV 1956 г.	Нет сведений	1238	IV 1956 г.	"
			1238	XI 1956 г.	"
1234	II 1956 г.	182,30	1297	IV 1956 г.	225,0
1238	XII 1955 г.	1,46	22 *	I 1958 г.	8,70
			22 *	V 1959 г.	202,1

\* Источник.

Таблица 41

Химический состав подземных вод в гипсо-ангидритовой толще (по состоянию на 1957—1959 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов	Номер скважины
Сульфатный кальциевый	2,5—2,6	5	38Б, 26Ш,
Хлоридно-сульфатный натриевый	6,4—6,6	2	37Б, 62Г

Таблица 42

Произведение активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в подземных водах гипсо-ангидритовой толщи

Номер скважины	Время отбора	pH	$-\lg a \text{CO}_2$	$-\lg a \text{SO}_4^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times \text{CO}_3^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times \text{SO}_4^{2-}$
37Б	X 1957 г.	7,0	2,9842	2,3536	2,3100	7,9747	4,6637
38Б	XII 1957 г.	7,0	2,9714	2,3638	2,3449	7,9875	4,7087
38Б	XII 1957 г.	7,0	3,0532	2,3691	2,3434	8,0926	4,7124
62Г	V 1959 г.	7,0	2,8539	2,1042	2,5991	8,1337	4,7033
62Г	XI 1959 г.	8,0	4,6954	2,0589	2,7809	7,7567	4,8395
26Ш	XII 1958 г.	6,5	3,5564	2,3572	2,4306	9,6678	4,7878
26Ш	V 1959 г.	7,0	4,2788	2,3716	2,4383	9,3977	4,8099

Химический состав подземных вод в литотамниевых отложениях  
(по состоянию на 1955—1967 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов	Номер скважины
Гидрокарбонатный кальциевый	0,2—0,6	22	46Г, 25Г, 31Г, 48Г, 51Г, 67БГ, 362Г, 364Г, 4863, 4868, 4865, 4871, 4872, 7Г, 42Г, 12БГ, 46Г, источник 28
Гидрокарбонатный кальциевый	0,3—0,6	4	14Г, 39Г, 10Г, 4БГ
Гидрокарбонатный кальциево-натриево-магниевый	0,2	1	32Г
Гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,3—0,4	3	16Г, 67БГ, 43Г
Гидрокарбонатный кальциево-натриевый	0,2	2	50Г, 43Г
Гидрокарбонатный натриевый	0,6—0,8	3	18Г, 23Г, 1116
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриевый	0,2—1,0	2	21Г, 37Г
Гидрокарбонатно-хлоридный натриевый	0,4—7,5	3	1Г, 30Г
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	0,7	1	1100Ц
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевонатриево-кальциевый	0,3	1	29Г
Сульфатный кальциевый	1,1—2,9	9	1069Ц, 1147Ц, 17Г, 29Г, 21Б, 41Г, 83БГ, 15Б
Сульфатный натриево-кальциевый	2,7	2	40Г
Сульфатный кальциево-натриевый	4,1	1	18Г
Хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый	2,9	1	19Г
Хлоридно-гидрокарбонатный кальциево-натриевый	0,5	1	4869
Хлоридно-сульфатный натриевый	2,5	1	26Г

были широко развиты на юго-востоке и юге района. Из скв. 41Г, 68Г, 83БГ в пределах этой части территории поступали воды с минерализацией 1,2—1,7 г/л. Более минерализованные (1,0—3,0 г/л) приурочены к юго-западу. Максимальная минерализация достигла 4,1—7,5 г/л (скв. 18Г, 1Г). Однако здесь же имелись скважины и с пресной водой (30Г, 1116). В целом по территории района можно отметить, что минерализация вод в природной обстановке возрастала в направлении с востока на запад. На востоке преобладали ультрапресные и пресные воды, минерализация которых не превышала 0,25 г/л. Химический состав вод литотамниевых отложений чрезвычайно разнообразен (табл. 43).

Изменения во времени минерализации и концентраций компонентов в подземных водах литотамниевых отложений

Номер скважины	Время отбора	Минерализация, г/л	Концентрация компонентов, мг/л						
			HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	K
1Г	V 1959 г.	7,5	1935	782	2231	19	32	2424	44
1Г	XII 1959 г.	7,1	1434	813	2152	16	32	2377	56
15Б	XI 1956 г.	2,92	488	1509	87	656	34	142	
15Б	X 1959 г.	2,41	308	1393	30	582	33	66	0
31Г	XII 1958 г.	0,56	391	30	4	101	18	14	0
31Г	V 1959 г.	0,48	329	22	6	75	14	24	0
40Г	XI 1958 г.	2,71	110	1667	115	462	31	314	5
40Г	V 1959 г.	2,79	122	1663	151	413	25	404	5
43Г	V 1959 г.	0,19	123	4	12	20	5	25	0
43Г	XII 1959 г.	0,19	92	26	16	35	0	16	2
7Г	V 1958 г.	0,34	238	10	8	72	4	9	0
7Г	XI 1958 г.	0,33	226	12	6	68	3	11	0
67БГ	VIII 1959 г.	0,34	226	24	6	59	8	17	2
67БГ	VIII 1959 г.	0,39	226	58	6	49	14	31	5

Среди пресных вод преобладали гидрокарбонатные, при этом наиболее широко были распространены воды гидрокарбонатного кальциевого состава. Воды повышенной минерализации (1,1—2,9 г/л) относились в основном к сульфатным кальциевым. Гидрокарбонатно-хлоридный натриевый тип свойствен как пресным, так и наиболее высокоминерализованным (7,5 г/л) водам (скв. 1Г, 30Г). Концентрация гидрокарбоната по площади изменялась от 0,06 до 1,9 г/л, увеличение ее происходило в направлении с юго-востока на северо-запад.

На некоторых участках в водах близко расположенных скважин установлены большие амплитуды концентрации гидрокарбоната. В центре это наблюдалось в водах скв. 26Г, 21Б, 12Б (концентрации 0,1, 0,4 и 0,3 г/л). Западнее разница между содержанием гидрокарбоната в водах из скв. 1Г и 15Б достигала 1,4 г/л. На севере в воде из скв. 40Г содержание гидрокарбоната было 0,1 г/л, а в воде скв. 18Г — 1,3 г/л. Расстояния между этими тремя группами скважин составляли 0,5—0,6 км.

На юго-западе района и пресные (0,4 г/л, скв. 30Г) воды и с максимальной минерализацией (7,1—7,5 г/л, скв. 1Г) имели гидрокарбонатно-хлоридный натриевый состав, а на севере преобладали пресные гидрокарбонатные натриевые воды (скв. 18Г, 23Г, 111Б). Суммарная концентрация сульфата также возрастала в направлении с юго-востока на северо-запад и достигала 1,4 г/л (скв. 29Г, 1147, 21Б и др.). Максимальное общее содержание сульфата (1,5—2,6 г/л) было установлено на севере района (скв. 19Г, 40Г и 18Г). К северной части приурочены и наибольшие концентрации кальция, хлора и натрия.

Концентрации сероводорода, карбоната и аммония в подземных водах  
литотамниевых отложений

Номер сква- жин	Время отбора	Минерализация, г/л	pH	H <sub>2</sub> S + HS	HS	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>
1Г	V 1959 г.	7,49	7,3	2,55	2,55	1935	0	10
1Г	XII 1959 г.	7,10	8,5	10,0	0	1434	229	12
15Б	XI 1956 г.	2,92	7,0	Не определены		488	0	2,0
15Б	X 1959 г.	2,41	6,8	8,57	3,33	308	0	1,3
12Б	I 1957 г.	2,60	7,0	21,25	21,25	376	0	1,2
21Б	II 1957 г.	2,60	7,0	32,3	32,3	377	0	1,6
67Б	VIII 1959 г.	0,39	7,0	2,0	1,04	226	0	0
1069	I 1966 г.	2,55	7,0	28,9	15,92	397	0	0
1100	I 1966 г.	0,73	7,0	2,70	1,43	415	0	0
1147	II 1965 г.	2,60	7,5	32,3	25,64	409	0	0,6

Величины минерализации и суммарные концентрации компонентов в водах литотамниевых отложений практически изменялись только по площади. Во времени наиболее существенные снижения минерализации были установлены лишь в водах из скважин 1Г и 15Б, пробуренных близко одна от другой на северо-западе района за пределами развития гипсо-ангидритовых толщ. На этом участке непосредственно на литотамниевых отложениях лежат известняки ратынского горизонта (табл. 44).

В водах литотамниевых отложений значительно варьировали не только содержания сульфата, хлора, натрия, кальция, гидрокарбоната, но и концентрации гидросульфида, сероводорода, аммония и карбоната (табл. 45).

Среди вод литотамниевых отложений преобладали не насыщенные, агрессивные по отношению к кальциту воды, которые были распространены в основном в северо-восточной части района. Воды центральной и юго-западной частей характеризовались как насыщенные и перенасыщенные (рис. 16, 17; табл. 46). По отношению к гипсу широко были распространены не насыщенные воды, лишь на небольших по площади участках на северо-западе района воды были близки к состоянию насыщения (рис. 18).

Присутствие в водах сероводорода (H<sub>2</sub>S+HS), гидросульфида (HS) и аммония (NH<sub>4</sub>) дает возможность полагать, что в формировании и изменении химического состава вод литотамниевых отложений принимают участие и компоненты, образующиеся в результате процессов, происходивших между подземными водами, минеральным составом и органическим веществом горных пород и растворенными газами.

Количественная оценка агрессивных свойств подземных вод литотамниевых отложений по отношению к кальциту показала значительную их изменчивость по площади (табл. 47).

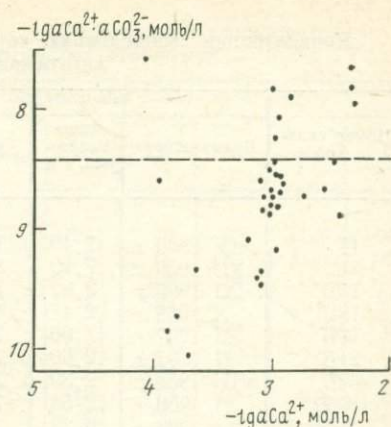
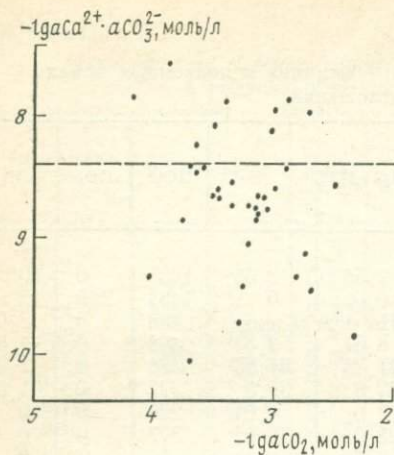


Рис. 16. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод литотамниевых отложений в природных условиях на 1955—1967 гг.

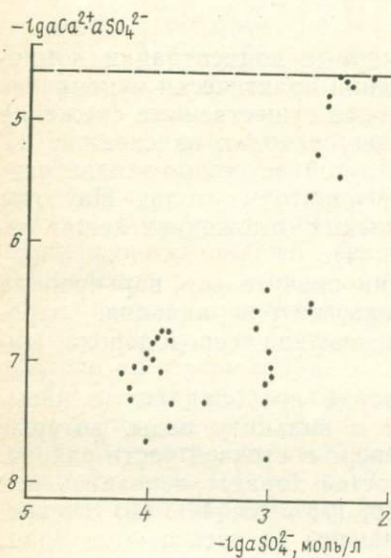


Рис. 17. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $\lg aCa^{2+}$  для подземных вод литотамниевых отложений в природных условиях на 1955—1967 гг.

Рис. 18. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  от  $-\lg aSO_4^{2-}$  для подземных вод литотамниевых отложений в природных условиях на 1955—1967 гг.

По отношению к глинистым минералам воды литотамниевых отложений были равновесны с каолинитом. Активность кремнекислоты (см. рис. 15) в подавляющем большинстве вод литотамниевых отложений была несколько меньше, чем в водах ратынских отложений.

### Изменение природной обстановки

В 1971 г. на территории района был начат интенсивный водоотбор, который сопровождался снижением напоров подземных вод в ратынских и литотамниевых отложениях, частичным осушением

Произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   
в подземных водах литотамниевых отложений

Номер сква- жины	Время отбора	pH	$-\lg a \text{CO}_3$	$-\lg a \text{SO}_4^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{CO}_3^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{SO}_4^{2-}$
4865	V 1967 г.	7,4	3,6689	4,3670	3,0035	8,5130	7,3705
4871	XII 1967 г.	7,2	3,3907	4,8071	2,9991	8,6106	7,8063
12Б	II 1959 г.	7,0	3,1502	3,9835	2,0556	8,7862	6,0488
32Г	V 1959 г.	6,8	3,7022	3,8684	3,6813	10,0641	7,5496
17Г	XI 1958 г.	7,0	3,3330	2,5684	2,7361	8,7498	5,3046
26Г	V 1959 г.	6,8	3,2530	2,3851	3,0995	9,4331	5,4847
30Г	V 1959 г.	7,0	3,2751	3,5829	3,7812	9,7370	7,3641
12Б	I 1957 г.	7,0	2,9872	2,3583	2,2909	7,9586	4,6492
31Г	XII 1958 г.	7,5	3,4052	3,7839	2,8216	7,9073	6,6053
7Г	V 1958 г.	7,0	3,1054	4,1973	2,9154	8,7016	7,8828
7Г	XI 1958 г.	7,5	3,6283	4,1094	2,9385	8,2475	7,0480
15Б	XI 1956 г.	7,0	2,8755	2,3423	2,3210	7,8768	4,6633
1Г	V 1959 г.	7,3	2,5845	2,6430	3,9279	8,5940	6,5711
1Г	XII 1959 г.	8,5	3,8741	2,6173	4,0360	7,5906	6,6532
21Б	II 1957 г.	7,0	2,9855	2,3621	2,2914	7,9574	4,6534
14Г	V 1959 г.	6,5	2,7014	4,1330	3,0984	9,4805	7,2314
16Г	V 1959 г.	7,0	3,2138	4,1265	3,1989	9,0920	7,3354
28 *	VIII 1955 г.	8,0	4,1891	3,9610	2,9608	7,8395	6,9301

\* Источник.

ратинских известняков и образованием депрессионной воронки, центральная часть которой приурочена к юго-западному участку территории. Форма воронки асимметричная, вытянутая с востока на запад в направлении, близком к простиранию Предкарпатского краевого прогиба.

В ряде населенных пунктов сельского типа, оказавшихся в пределах депрессионной воронки, в колодцах, устроенных в чет-

Таблица 47

Оценка растворяющей способности подземных вод литотамниевых отложений по отношению к кальциту

Номер сква- жины	Время отбора	Растворяющая способность вод, мг/л	Номер сква- жины	Время отбора	Растворяющая способность вод мг/л
4БГ	XII 1958 г.	8,07	39Г	V 1959 г.	2,12
37Г	V 1959 г.	7,36	1Г	V 1959 г.	7,67
23Г	V 1959 г.	152,60	30Г	V 1959 г.	41,63
18Г	XI 1958 г.	10,69	26Г	V 1959 г.	50,45
4863	X 1967 г.	1,51			

вертикальных отложениях, произошло снижение уровня грунтовых вод, а в некоторых колодцах вода исчезла совсем. Такие селения расположены в пределах участков, где в верхней части геологического разреза отсутствует глинистая толща косовской свиты и осадки четвертичного возраста залегают непосредственно на ратынских известняках или породах литотамниевых горизонтов. В других поселках уровни грунтовых вод за время водоотлива практически не изменились несмотря на то, что эти села находятся вблизи центральной части депрессионной воронки. Это обусловлено тем, что на этих участках водоносные четвертичные отложения подстилаются мощной толщей глин и глинистых мергелей косовской свиты, которая затрудняет нисходящую фильтрацию грунтовых вод.

Наиболее существенные изменения гидродинамических условий под влиянием водоотлива произошли в водоносных горизонтах ратынских и литотамниевых отложений. Снижение напоров подземных вод происходило неравномерно. На ряде участков установлена большая амплитуда высот в положении пьезометрических уровней в близко расположенных скважинах режимной сети. Это подтверждает установленное в процессе проведения опытных работ в природной обстановке существенное изменение водопроницаемости пород в пределах одного и того же горизонта.

За период водоотлива напоры подземных вод на территории центрального карьера снижены до подошвы гипсо-ангидритов, т. е. в контуре добычных работ произошло полное осушение сероносных известняков. В пределах карьера зона осушенных известняков со всех сторон ограничена полосами распространения безнапорных подземных вод в ратынских известняках. Из района карьера область пониженных напоров подземных вод в виде узкой полосы шириной 0,5—0,7 км и длиной 4—4,5 км протягивается к востоку по направлению к верховьям р. Шкло, руч. Руски и хут. Стадники. В пределах этой области ратынские известняки залегают гипсометрически выше, чем на остальной площади. Северо-восточная граница сформировавшейся области безнапорных вод совпадает с границей распространения ратынских известняков. С южной стороны от области безнапорных вод располагается зона развития напорных вод в ратынских известняках. Напоры возрастают по мере удаления от области безнапорных вод и достигают 34—35 м над кровлей ратынских известняков (скв. 58Н, 3Н). В северном и северо-западном направлениях напоры также увеличиваются, достигая 53,2—54,9 м над кровлей известняков (скв. Вч-2 и 46Н).

Нарушения естественного гидродинамического режима подземных вод сопровождались целым рядом изменений, отмеченных на поверхности земли. Так иссяк мощный восходящий источник сульфатной кальциевой воды с высоким содержанием гидросульфида; на многих участках установлена активизация старых или возникновение новых просадочных воронок; исчезла вода в ряде глубо-

ких задернованных воронок; стали наблюдаться деформации дорог и зданий.

Помимо района, где производится добыча серы открытым способом, северо-западнее карьера находится участок, где добыча ведется методом подземного плавления ее при помощи нагнетания в сероносные ратынские известняки теплоносителя (перегретая вода). Несколько юго-восточнее проводились работы по подземному выплавлению серы из известняков электротоками высокой частоты. Все эти мероприятия могли найти отражение в изменении химического состава подземных вод.

### Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях

Воды ратынских известняков характеризовались чрезвычайно разнообразным составом. В этих породах появились такие типы вод, которых не было в природной обстановке (табл. 48).

Почти все воды имели щелочную реакцию: значения рН колебались от 7,4 до 11,2. Преобладали воды, рН которых был более 9,0. Наименьшие изменения претерпела минерализация: количественные оценки ее остались примерно такими же (0,3—3,8 г/л), какие были в природной обстановке, но существенно изменилось распределение по площади вод с различной минерализацией и концентрацией компонентов (табл. 49).

Близость минерализации и состава вод в скв. Вч-2 и 48Н позволяют предполагать, что эти скважины находятся на одной линии тока подземных вод: вода от скв. Вч-2 движется к скв. 48Н, далее направляется в сторону карьера. Эти скважины пробурены в западной части района и раньше вблизи от них осуществлялась подземная выплавка серы электротоком.

Таблица 48

Химический состав подземных вод в ратынских отложениях (по состоянию на 1979—1980 гг.)

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов	Номера скважин
Гидрокарбонатный натриевый	3,0	1	47Н
Гидрокарбонатно-карбонатный натриевый	3,3	1	47Н
Гидрокарбонатно-сульфатный натриевый	2,8	1	ВП12
Карбонатный натриево-кальциевый	0,83	1	2236
Карбонатный натриевый	0,8	1	2236
Карбонатно-хлоридно-гидрокарбонатный натриевый	3,6	1	46Н
Сульфатный натриево-кальциевый	2,2—2,8	3	48Н, Вч-2
Сульфатный кальциево-натриевый	1,6	1	60Н
Сульфатный натриевый	0,9—1,1	2	54Н
Хлоридно-гидрокарбонатный натриевый	3,8	1	46Н

Минерализация и концентрации компонентов в подземных водах  
ратынских отложений в условиях водоотлива

Номер сква- жины	Время отбора	Мине- рализа- ция, г/л	Концентрации компонентов, мг/л						
			HCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na+K
46Н	VII 1979 г.	3,79	1433	270	44	523	4	14	1156
46Н	VII 1980 г.	3,60	1281	408	35	553	2	8	1188
47Н	VII 1979 г.	3,00	1644	225	207	8	6	15	817
47Н	VII 1980 г.	3,29	1049	552	125	325	3	8	1089
48Н	VI 1980 г.	2,54	384	0	1250	124	434	36	232
54Н	VI 1980 г.	0,91	134	60	383	23	4	2	346
60Н	VII 1979 г.	1,60	177	0	762	112	143	30	288
Вч-2	VII 1980 г.	2,21	12	60	1403	7	397	1	273
2236	VII 1979 г.	0,29	21	96	42	4	47	1	41
2236	VII 1980 г.	0,0	0	372	20	43	70	6	233
ВП12	VII 1979 г.	2,82	836	54	968	51	11	14	819

Дальнейший анализ гидродинамических и гидрохимических материалов показывает, что между составами вод в скв. 2236, 46Н, 47Н также существует определенное сходство. Сопоставление же состава этих вод с водами ратынских отложений, находившихся в природных условиях, показывает, что воды в этих скважинах имеют аномальный состав, который совершенно не свойствен для природных вод ратынских пород. Такие воды могут формироваться в результате физико-химических процессов, происходящих между органическими и минеральными компонентами, находящимися в горных породах, подземных водах, и растворенными в водах газами. Благоприятными условиями, которые способствуют протеканию таких процессов в подземной гидросфере, является нагнетание под давлением жидкого или парообразного теплоносителя в скважины на участке подземной выплавки серы (ПВС). Высокие значения рН, концентрации CO<sub>3</sub> (372—552 мг/л) и HCO<sub>3</sub>, Na+K, HS и NH<sub>4</sub> свидетельствуют, что такие процессы имеют место не только среди серы, органических веществ и известняка, но затрагивают и карбонатные силикаты и алюмосиликаты, откуда в подземные воды в большом количестве поступают ионы натрия и калия. Косвенным подтверждением высказанного являются низкие минерализация (0,7 г/л) и концентрация ионов в воде из скв. 2236, которые обусловлены разбавлением на участке подземной выплавки серы, и высокие минерализация (3,3—3,6 г/л) и концентрация ионов в водах близкого состава из скв. 46Н и 47Н, находящихся на некотором удалении от участка подземной выплавки серы.

Справедливость объяснения причины формирования в ратынских отложениях на участке, находящемся между ПВС и карьером, подземных вод карбонатного и гидрокарбонатного натриевого состава и в подземной гидросфере на ПВС подтверждается

Концентрации сероводорода, гидросульфида, нитрата и аммония  
в водах ратынских отложений в нарушенных условиях

Номер сква- жины	Время отбора	рН	Концентрация компонентов, мг/л				Окисляе- мость $O_2$ , мг/л
			$H_2S$	$HS$	$NO_3$	$NH_4$	
46Н	VII 1979 г.	9,40	0	153	14	27	—
46Н	VII 1980 г.	9,42	0	58	1	11	22
47Н	VII 1979 г.	9,50	—	—	15	39	—
47Н	VII 1980 г.	9,89	0	91	0	37	9
48Н	VI 1980 г.	7,40	0,3	0,7	0	7	4
54Н	VI 1980 г.	9,25	0	3	0	6	21
60Н	VII 1979 г.	7,93	2	36	18	21	—
Вч-2	VII 1980 г.	10,30	0	21	0	10	19
2236	VII 1979 г.	11,20	0	4	16	13	—
2236	VII 1980 г.	11,89	0	0	2	0	19
ВП12	VII 1980 г.	8,72	0	17	16	9	—

сведениями о химическом составе техногенных вод ПВС. Установлено, что движение теплоносителя за пределами зоны плавления происходит по водопроницаемым осерненным известнякам. Минерализация вод увеличивается от нагнетательной скважины к водоотливной и достигает 3,2 г/л. Преобладают ионы натрия, кальция, сульфата [25].

При взаимодействии сероносных известняков с водой высокой температуры (выше точки плавления серы) образуются сероводород и гидросульфид. Содержание последнего в водах скв. 46Н и 47Н является максимальным. По направлению к центральной части депрессионной воронки, приуроченной к карьеру, концентрация гидросульфида снижается (табл. 50, скв. 60Н, ВП12).

Все воды ратынских известняков являлись пересыщенными по отношению к кальциту (табл. 51; рис. 19, 20). По отношению к

Таблица 51

Произведение активностей ионов  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$  и ионов  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$   
в подземных водах ратынских известняков в нарушенных условиях

Номер сква- жины	Время отбора	рН	$-\lg a CO_3$	$-\lg a SO_4^{2-}$	$-\lg a Ca^{2+}$	$-\lg a Ca^{2+} \times$ $\times a CO_3^{2-}$	$-\lg a Ca^{2+} \times$ $\times a SO_4^{2-}$
46Н	VII 1980 г.	9,42	4,8239	3,7560	4,8060	7,5105	8,519
47Н	VII 1980 г.	9,89	5,5062	3,2979	5,0957	7,5025	8,3936
48Н	VII 1980 г.	7,40	3,3672	2,3716	2,4750	7,7228	4,8476
54Н	VI 1980 г.	9,48	5,8858	2,4541	4,1409	8,2077	6,3950
Вч-2	VII 1980 г.	10,30	7,8080	2,2218	2,5904	6,2191	4,8713
2236	VII 1979 г.	11,20	8,7844	3,5348	3,3973	6,4621	6,9321
ВП12	VII 1979 г.	8,72	4,3264	2,3801	4,1447	7,7115	6,5248

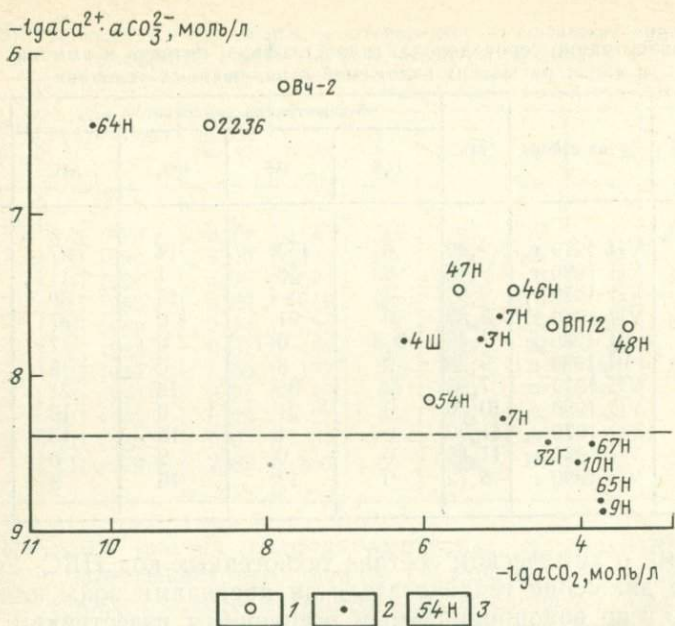


Рис. 19. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод в нарушенных условиях на 1979—1980 гг.

1—2 — в отложениях (1 — ратынских, 2 — литотамниевых); 3 — номер скважины

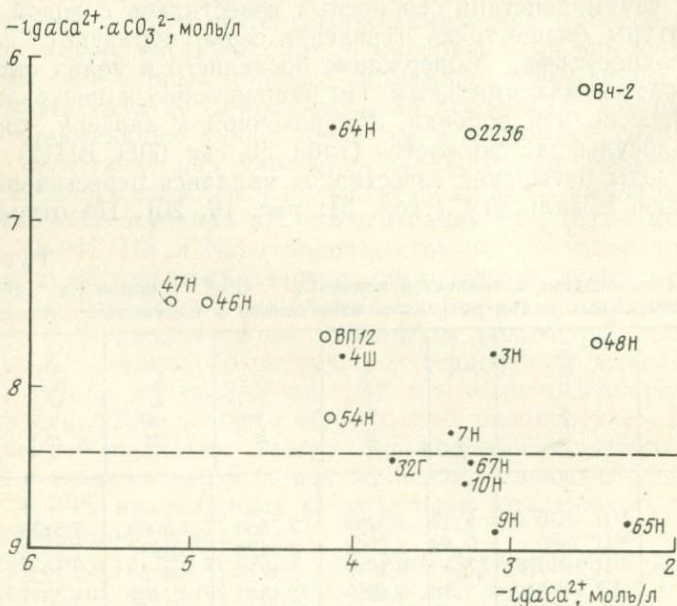


Рис. 20. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для подземных вод в нарушенных условиях на 1979—1980 гг.

Условные обозначения см. рис. 19

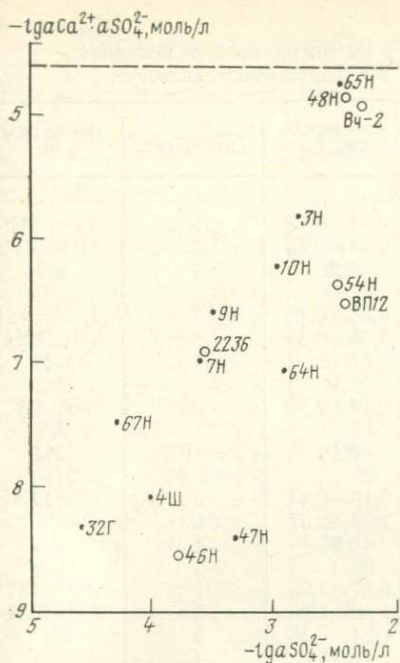


Рис. 21. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  от  $-\lg aSO_4^{2-}$  для подземных вод в нарушенных условиях на 1979—1980 гг. Условные обозначения см. рис. 19

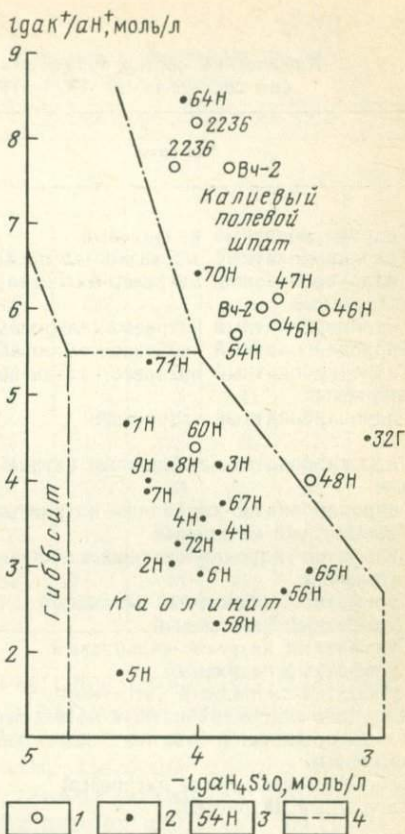


Рис. 22. График зависимости  $\lg aK^+/aH^+$  от  $-\lg aH_4SiO_4$  для подземных вод в нарушенных условиях. 1—2 — в отложениях (1 — ратынских, 2 — литотамниевых); 3 — номер скважины; 4 — граница полей устойчивости минералов

гипсу воды были не насыщенными, но близкими к равновесию являлись воды, сформировавшиеся на участке, где ранее проводилась добыча серы методом подземного плавления ее электротоками (рис. 21).

Сопоставление состава этих вод с водами ратынских отложений, находившихся в природной обстановке, показывает, что их разнообразный, но преимущественно карбонатно-гидрокарбонатный натриевый состав является аномальным и совершенно не свойствен составу природных вод ратынских известняков. Высокие значения рН, концентраций натрия, калия и кремнекислоты свидетельствуют, что под влиянием техногенных процессов происходит преобразование не только сероносных известняков (кальцита и серы), но и глин, из которых в подземные воды поступают щелочные металлы. На графике равновесий подземных вод с глинистыми мине-

Химический состав подземных вод в литотамниевых отложениях  
(по состоянию на 1979—1980 гг.) в нарушенных условиях

Тип воды	Минерализация, г/л	Число проб	Номер скважин
Гидрокарбонатный кальциевый	0,19—0,35	6	72Н, 5Н
Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	0,20—0,70	2	4Н, 6Н
Гидрокарбонатный натриево-магниевый-кальциевый	0,22	1	6Н
Гидрокарбонатный натриево-кальциевый	0,28—0,46	7	8Н, 9Н, 72Н
Гидрокарбонатный кальциевый-натриевый	0,10—0,33	6	67Н, 72Н
Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый-натриевый	0,12	1	71Н
Гидрокарбонатный натриевый	0,17—0,89	6	71Н, 32Г, 2Н
Гидрокарбонатно-карбонатный натриевый	0,13	1	70Н
Гидрокарбонатно-хлоридный натриевый	0,10—0,41	3	6Н, 11Н
Карбонатный натриевый	2,07—2,37	2	64Н
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый-натриевый	0,55	1	4Н
Сульфатно-карбонатный натриевый	0,53—1,95	2	64Н, 11Н
Сульфатный кальциевый	1,48—1,96	5	58Н, 65Н
Сульфатный натриево-кальциевый	1,24—1,35	2	2Н
Сульфатный натриевый	3,31	1	25Ш
Сульфатно-хлоридный натриевый	1,24—1,66	2	3Н
Хлоридно-гидрокарбонатный натриевый	0,09	1	11Н
Хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный натриевый	0,67	1	10Н
Хлоридно-сульфатный натриевый	0,85	1	1Н
Хлоридный натриевый	0,12—3,24	8	7Н, 9Н, 4Ш

ралами показано, что щелочные воды находились в равновесии с калиевыми полевыми шпатами (рис. 22).

В литотамниевых отложениях в пределах депрессионной воронки были распространены воды, характеризовавшиеся чрезвычайным разнообразием состава (табл. 52).

Значения рН вод по площади изменялись от 6,5 до 12,3, преобладали воды с щелочной реакцией, рН которых более 8.

Наименее минерализованные приурочены к восточной части района, где широко распространены ультрапресные воды, минерализация которых не превышала 0,5 г/л (табл. 53). Увеличение минерализации вод происходило по направлению к центральной части депрессионной воронки, где были распространены воды, минерализация которых достигала 2,4 г/л. Для этих вод характерно высокое содержание сульфата, натрия (скв. 64 Н) или кальция (скв. 58 Н, 65 Н). Щелочная вода карбонатного кальциевого состава, поступавшая из скв. 64 Н, имела очень высокое содержание карбоната (768 мг/л) и пониженную по сравнению с близко расположенными скважинами (58 Н, 65 Н) концентрацию сульфата. В водах соседних скважин карбонат отсутствовал.

Минерализация и концентрации компонентов в подземных водах  
литотамниевых отложений в нарушенных условиях

Номер скважины	Время отбора	Минерализация, г/л	Концентрация компонентов, мг/л					
			HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na+K
1Н	VII 1979 г.	0,85	137	275	157	48	28	179
4Н	VII 1979 г.	0,30	164	36	6	34	14	17
4Н	VI 1980 г.	0,54	232	132	24	51	16	78
5Н	VI 1980 г.	0,35	226	17	3	63	7	9
67Н	VII 1979 г.	0,33	189	8	26	33	9	39
72Н	VII 1979 г.	0,15	37	7	2	9	1	8
72Н	VI 1980 г.	0,25	152	6	5	41	5	168
10Н	VII 1979 г.	0,67	156	197	87	3	39	161
3Н	VII 1979 г.	1,24	79	421	323	68	41	288
3Н	VI 1980 г.	1,66	195	461	461	58	65	401
58Н	VI 1980 г.	1,76	67	1133	23	412	24	64
64Н	VII 1979 г.	2,37	0	317	67	33	0	874
64Н	VII 1980 г.	2,07	0	421	45	2	2	816
64Н	VII 1980 г.	1,95	0	413	12	2	0	772
65Н	VI 1980 г.	1,96	61	1279	16	508	13	38
65Н	VII 1980 г.	1,47	12	981	23	397	0	45

Формирование сильно пересыщенных вод (скв. 64 Н) было обусловлено перетоком щелочных вод из ратынских известняков в литотамниевые отложения, который происходил на участке, где в разрезе отсутствуют гипсо-ангидриты. Наличие такого подтока вод устанавливается и при анализе данных режимных наблюдений за уровнем подземных вод: снижение напора вод в скв. 64 Н было на несколько метров меньше, чем в соседних скважинах. Все воды не насыщены гипсом, но установлено снижение агрессивности вод по направлению к центру депрессионной воронки.

Воды литотамниевых отложений характеризовались различным состоянием равновесий с кальцитом, но преобладали ненасыщенные и близкие к насыщению воды (табл. 54; см. рис. 19, 20).

В литотамниевых отложениях преобладали воды, находившиеся в состоянии равновесия с каолинитом. Щелочные воды равновесны с калиевым полевым шпатом (см. рис. 22).

В целом в пределах депрессионной воронки увеличение минерализации подземных вод ратынских и литотамниевых отложений и снижение их агрессивности по отношению к кальциту и гипсу происходили в направлении от периферии воронки к центру. Это обусловлено подземным растворением известняка и гипса током подземных вод. В результате в воде увеличивается содержание растворенных компонентов, входящих в состав пород. В среднем в откачиваемой воде содержится (в г/л) кальция 0,6, гидрокарбоната 0,25 и сульфата 1,4. Можно принять, что эти концентрации компонентов перешли в раствор из пород, так как содержание их в дождевых водах очень мало и может не учитываться при балансовых

Произведения активностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в литотамниевых отложениях в нарушенных условиях

Номер сква- жины	Время отбора	pH	$-\lg a \text{CO}_3$	$-\lg a \text{SO}_4^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{CO}_3^{2-}$	$-\lg a \text{Ca}^{2+} \times$ $\times a \text{SO}_4^{2-}$
3Н	VII 1979 г.	8,62	5,2366	2,7000	3,1372	7,8144	5,8374
7Н	VII 1979 г.	8,35	4,9772	3,5911	3,3682	8,3259	6,9594
10Н	VII 1979 г.	7,68	3,9800	2,9274	3,2893	8,5899	6,2167
9Н	VII 1979 г.	7,2	3,6421	3,4672	3,1353	8,8781	6,6026
64Н	VII 1979 г.	12,3	10,2119	2,9000	4,1437	6,4361	7,0436
65Н	VII 1980 г.	7,0	3,7612	2,3568	2,3832	8,8251	4,7404
67Н	VII 1979 г.	7,68	3,8814	4,2366	3,2545	8,4599	7,4844
32Г	VII 1979 г.	8,18	4,3770	4,5591	3,7562	8,4538	8,3155

расчетах. В течение месяца с откачиваемой водой из подземной гидросферы выносилось около 2,5 тыс. т растворенных компонентов, входящих в состав гипса и известняка. Этот расчет дает представление о количестве растворяемых и удаляемых из подземного пространства карстующихся пород.

### МОЛДАВСКИЙ АРТЕЗИАНСКИЙ БАССЕЙН (район многоотраслевой городской промышленности)

#### Природная обстановка

Район исследований находится в центральной части территории Молдавской ССР. Климат умеренно континентальный, с короткой мягкой зимой и продолжительным жарким летом. Средняя годовая температура воздуха составляет  $+9,4^\circ\text{C}$ , среднеиюльская  $+21,5^\circ\text{C}$ , средняя температура января  $-3,5^\circ\text{C}$ . Среднегодовое количество атмосферных осадков равно 475 мм (по данным за 45 лет), большая часть их выпадает во время летних месяцев. Поверхность холмистая, расчленена долинами многочисленных балок и оврагов, впадающих в р. Бык, являющуюся правобережным притоком р. Днестра. Район расположен на юго-западе Русской платформы; верхняя часть геологического разреза представлена отложениями тортона, сармата, мэотиса и четвертичными осадками. Литологический состав пород тортона чрезвычайно неоднороден и представлен разнообразными известняками, песками, песчаниками и гипсами. Отложения нижнего сармата представлены оолитовыми, шламовыми и водорослевыми известняками, залегающими в основании разреза. Выше лежит пачка кварцевых песков, песчаных известняков, карбонатных глин, диатомитов, вулканических туфов. Терригенная часть песчаных известняков составляет 20—

30 % от всей породы и состоит из окатанных и полуокатанных зерен кварца, микроклина, альбита, альбит-олигоклаза, чешуек мусковита и гидромусковита. Мощность пород нижнего сармата изменяется от 40 до 80 м. В толще среднего сармата преобладают терригенные осадки и биогермные массивы известняков. Терригенные и прибрежные фации выражены карбонатными глинами с прослоями вулканических туфов, кварцевых песков, алевроитов и песчаников. Песчаные прослои содержат включения пирита и обугленного растительного детрита. Минеральный состав континентальных и прибрежно-морских отложений среднего сармата представлен кварцем (60—76 %), полевыми шпатами (12—16 %), обманками кремния (12—14 %). Содержание мусковита не превышает 4—5 %. По зернам полевого шпата отмечается образование каолинита. В нижней части биогермных массивов имеются шаро- и куполообразные онкоиды высотой 2—5 м, промежутки между которыми заполнены пеллеципо-детритусовыми и фораминиферовыми известняками. Выше лежат параллелепипедные строматолиты, имеющие блоковое строение, которые перекрыты тонкослоистыми водорослевыми и афанитовыми известняками. В известняках установлено наличие гипса и доломита: известняки биогермов содержат 6—26 % доломита, слоистые известняки — не более 2—8 %. Мощность среднего сармата колеблется от 40 до 65 м.

Терригенная составляющая осадочных пород представляет собой продукты выветривания горных пород, областью сноса которых являлись находящиеся севернее возвышенные области. В пределах этих питавших кластическим материалом провинций имеются породы ультраосновного, основного и кислого состава. Псаммитовые разности осадочных пород содержат кварц, полевые шпаты, роговую обманку, микроклин, мусковит, биотит и другие минералы легкой фракции. Тяжелая фракция представлена дистен-силлиманит-ставролитовой и гранат-ильменит-лейкоксовой ассоциацией. Пелитовая часть терригенных осадков состоит из продуктов химического выветривания первичных алюмосиликатных минералов и представлена каолинитом и монтмориллонитом. Песчано-глинистые субаэральные отложения верхнего сармата — мэотиса слагают верхнюю часть разреза водораздельных возвышенностей. Речные долины выполнены аллювиальными четвертичными осадками.

В гидрогеологическом отношении район находится в пределах Молдавского артезианского бассейна моноклиального типа. Постепенное погружение пород в южном направлении сопровождается изменением возраста водоносных пород, происходящим также с севера на юг. В северной части республики подземные воды выходят на поверхность земли в виде источников на склонах долин Днестра, Прута и их притоков или вскрываются скважинами в породах кристаллического фундамента и вулканогенно-осадочных отложений рифея, силура и верхнего мела. В южной части, в зоне активного водообмена подземные воды распространены в тортонских и сарматских отложениях. В целом для бассейна комплекс

водоносных горизонтов, выделенных по стратиграфическому признаку, целесообразно рассматривать как единую гидродинамическую систему [11]. Невыдержанность глинистых слабопроницаемых пород, залегающих в кровле и толще водоносных пород, и значительная расчлененность рельефа обуславливают различный гидродинамический характер подземных вод и наличие в районе исследований безнапорных вод, тесно связанных с поверхностными водами. Водоносными породами являются известняки, пески, песчаники тортона и сармата, к которым приурочен основной горизонт подземных вод, который в естественных условиях характеризовался очень высокой водообильностью. По долинам рек и оврагов выходили многочисленные нисходящие и восходящие источники. Так, еще в начале XX в. в нижней части правобережного склона долины р. Бык фонтанировал мощный источник, вода которого использовалась для питьевых и хозяйственных целей.

### **Изменение природной обстановки**

Большая часть территории занята производственными предприятиями и жилыми массивами, входящими в состав крупного городского центра. В процессе строительства и благоустройства города рельеф изменен искусственной планировкой. В городе имеются многочисленные предприятия машиностроительной, металлообрабатывающей, электротехнической и приборостроительной отраслей промышленного производства. В пригородной зоне и на окраинах города широко развито садоводство.

Использованная в различных технологических циклах вода отводится с территории предприятий, образуя сточные воды различного состава.

Многоотраслевое городское хозяйство включает промышленные предприятия, жидкие отходы которых могут содержать значительные концентрации цветных металлов и компонентов хозяйственно-бытовых сточных вод.

Река, с системой приуроченных к ней балок и оврагов, ранее дренировала верхнюю часть горизонта подземных вод. В настоящее время в связи со значительной сработкой уровня подземных вод воды реки принимают участие в питании подземных вод. К тому же, как и во многих промышленно развитых районах, река несет не только воды атмосферных осадков, но и является местом сброса и транзита сточных вод.

Отсутствие слабопроницаемых пород в пределах долин рек и балок и положение пьезометрической поверхности артезианских вод в пределах района ниже уреза воды в реке создают благоприятные условия для инфильтрации поверхностных и грунтовых вод в более глубокие подземные горизонты.

Планировка территории при строительстве и устройстве водонепроницаемых покрытий нарушили природные условия фильтрации атмосферных осадков, а сточные хозяйственно-бытовые и про-

мышленные воды различного состава могут явиться источниками загрязнения поверхности и частично подземных вод.

Устройство водозаборных скважин и включение их в работу приводят к нарушению направления движения и скорости подземных вод. Эксплуатационные скважины изменяют уклон естественной поверхности подземных вод, создают депрессионную воронку, зона влияния которой зависит от литологического состава и мощности водоносных пород, интенсивности питания горизонта подземных вод, количества и особенностей расположения водозаборных скважин, а также производительности и режима их работы. Образование депрессионной воронки вызывает усиленный приток подземных вод в воронку и изменяет направление движения вод, которое становится близким к вертикальному в центральной части воронки. В целом это нарушает естественное направление потока подземных вод и в зоне эксплуатационных скважин они приобретают направление, противоположное общему уклону подземных вод. В дальнейшем при развитии депрессионной воронки происходит снижение уровня и перехват потоков подземных вод, движущихся по естественному уклону.

Интенсивная эксплуатация подземных вод нарушает гидродинамическое и гидрохимическое природное равновесие. Степень изменения состава природных подземных вод в основном зависит от гидрогеологических условий района, расположения участков сброса сточных вод по отношению к размещению водозаборов, производительности последних, объема и состава сточных вод, мощности и литологического состава пород зоны аэрации, применения удобрений в сельском хозяйстве и многих других источников и причин, которые часто бывают неизвестны или не учитываются. Так, в пределах поселков сельского типа и жилых массивах городов, в которых отсутствует канализационная система, сброс и захоронение огромных объемов хозяйственно-бытовых стоков и отходов осуществляется путем устройства в верхней части зоны аэрации неглубоких поглощающих колодцев.

Водоснабжение города базируется исключительно на использовании подземных вод. В результате эксплуатации в районе водозаборов сформировались многочисленные депрессионные воронки, но их слияние в одну общегородскую воронку не произошло. Это не только является следствием рассредоточенности и удаленности друг от друга крупных водозаборов, но и свидетельствует об интенсивном пополнении подземных вод, происходящем как вследствие подтока вод из северной, более высоко гипсометрически расположенной части бассейна по пологопадающим пластам пород, так и вследствие пополнения за счет атмосферных осадков и поверхностных вод.

Анализ химического состава дождевой воды, выпавшей летом в пределах городской территории, показал содержание следующих компонентов (мг/л):  $\text{HCO}_3$  12, Cl 2,  $\text{SO}_4$  3,3, F 0,44,  $\text{NO}_2$  0,18,  $\text{NO}_3$  5,79,  $\text{PO}_4^{3-}$  18, Na+K 10,6,  $\text{NH}_4$  0,52, Ca 0,0, Mg 0,0.

Минерализация дождевой воды составляла 0,043 г/л, рН равнялся 6,75. Состав воды гидрокарбонатный натриевый. Наличие в воде нитратов, аммиака, нитритов свидетельствует о высокой загрязненности приземных слоев воздуха.

### Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях

В тортон-сарматских отложениях преобладают напорные воды гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатного натриево-магниевого или магниевно-натриевого состава, минерализация которых не превышает 2 г/л. Этим водам свойственна значительная изменчивость концентрации одноименных компонентов по площади. Для большинства макрокомпонентов разница между максимальным и минимальным содержанием не превышает одного порядка. Наибольшей изменчивости подвержена концентрация нитрата (до двух порядков). Вода, откачиваемая из одной и той же скважины, имеет более постоянный состав: отношение между максимальной и минимальной концентрациями одноименных компонентов в ней обычно не превышает 2.

В исследуемом районе выделяются две группы вод, концентрации компонентов в которых распределяются в следующих последовательностях: 1)  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 \cong \text{Na} > \text{Mg} > \text{H}_4\text{SiO}_4 > \text{Ca} > \text{Cl} > \text{K} > \text{Cu} > \text{Zn}$ ; 2)  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Mg} > \text{Na} \cong \text{Ca} > \text{Cl} > \text{H}_4\text{SiO}_4 > \text{K} > \text{Cu} > \text{Zn}$ .

Первая последовательность свойственна для слабощелочных вод (рН 8,05—8,25), минерализация которых меньше 1 г/л. Содержание гидрокарбоната в этих водах не превышает 350, кальция не более 40, магния не более 70, сульфата — от 70 до 135 мг/л; концентрация кремнекислоты варьирует от 21 до 41 мг/л. Воды такого состава распространены в пределах участков, протягивающихся вдоль склонов долин рек и балок, и частично в долинах рек.

Вторая последовательность распределения концентраций характеризует относительно минерализованные (1—2 г/л) подземные воды, имеющие более кислую реакцию (рН 7,6—7,9). Концентрация гидрокарбоната изменяется от 465 до 620, магния — от 70 до 145, кальция — от 60 до 130, сульфата — от 260 до 460, кремнекислоты — от 20 до 29 мг/л. Эти воды приурочены к районам с более высоким гипсометрическим положением, в пределах которых развиты водораздельные пространства.

Помимо двух выделенных групп подземных вод, охарактеризованных первой и второй последовательностями распределения концентраций компонентов, имеются воды, состав которых является промежуточным, переходным между двумя выделенными группами.

Характерной особенностью подземных вод являлось наличие суммарного сероводорода ( $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}$ ). В воде ряда скважин за время режимных наблюдений, проводившихся в летние месяцы в течение четырех лет, сероводород не был обнаружен. В воде боль-

шей части скважин сероводород присутствовал постоянно, но концентрация его изменялась от 0,5 до 7 мг/л. Расчеты показали, что концентрация суммарного сероводорода в основном обусловлена содержанием гидросульфида, составлявшего 80—90 %. В связи с этим воды района следует относить к гидросульфидным.

Содержание нитратов в подземных водах района изменялось как по площади, так и во времени. При этом в процессе режимных наблюдений установлены существенные колебания концентрации нитратов в водах, откачивавшихся из всех эксплуатационных скважин независимо от их расположения и удаления от долины р. Бык. Значительными были и изменения в содержании нитратов, поступивших из одной и той же скважины с интервалом отбора проб в 2—3 дня: концентрация нитратов изменялась от 0,5 до 20 мг/л. Содержание тяжелых металлов в подземных водах изменялось как по площади, так и во времени. Концентрации меди и цинка в водах были наиболее высокими и изменялись в пределах от 0,03 до 0,2 мг/л. Содержание свинца не превышало 0,15 мг/л. В подавляющем большинстве проб подземных вод присутствие никеля, кобальта, кадмия и титана химическими аналитическими определениями не было установлено. Лишь в некоторых пробах эти металлы присутствовали в количестве, не превышающем 0,1 мг/л. Содержание хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) в водах изменялось от 0 до 0,6 мг/л. Единичные определения показали наличие в воде  $\text{Cr}^{3+}$  в аномально высоких концентрациях, достигавших 2,5—5 мг/л. Такие воды были приурочены к территории кожевенного завода и связаны с технологическими процессами производства. Концентрация алюминия не превышала 0,5—0,6 мг/л, во многих пробах подземных вод алюминий отсутствовал.

Значительные количества  $\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4$  содержатся в хозяйственно-бытовых сточных водах. Исследованиями было установлено, что повышение концентраций ионов нитрата связано с прониканием сточных вод и (или) связанных с ними загрязненных грунтовых вод аллювиальных отложений долины реки в горизонт более глубоко залегающих подземных вод.

Значительные содержания нитратов в подземной воде установлены не только в пределах пониженных участках рельефа, но и на водораздельных пространствах.

Источниками поступления нитратов в подземные воды могут быть сточные хозяйственно-бытовые воды промышленных предприятий и жилых массивов города.

Благоприятными условиями для широкого распространения загрязнения подземных вод нитратами являются:

- 1) отсутствие регионально выдержанных водоупорных пород, которые изолировали бы подземные воды от фильтрации сточных вод с поверхности земли или из мелких поглощающих колодцев;
- 2) гидравлическая связь между горизонтом грунтовых вод и горизонтами межпластовых подземных вод;
- 3) широкое распространение в верхней части геологического разреза хорошо проницаемых отложений, способствующих филь-

трации дождевых вод. Последние, просачиваясь через породы зоны аэрации, выносят из захороненных в поглощающие колодцы бытовых стоков и отходов соединения азота и обогащают ими грунтовые воды.

Сочетание таких условий и обуславливает наличие значительных концентраций нитратов в межпластовых водоносных горизонтах. Воды этих горизонтов могут быть изолированы от попадания азотных соединений с поверхности непосредственно в пределах района наблюдений, но могут загрязняться в результате бокового подтока загрязненных вод из других источников. Величины концентраций цинка, меди, свинца, титана, никеля и хрома в подземных водах района исследований очень невелики и не превышают «Нормы предельно допустимых концентраций в питьевых водах».

Значения концентраций меди, цинка и свинца в подземных водах, измеряемые десятками и первой сотней мкг/л, могут быть приняты за фоновые. Формирование таких содержаний этих металлов в подземных водах может быть обусловлено выносом в процессе выветривания из пород.

В изверженных породах содержатся: цинк в количестве от 0,4 до 4,79 % — в плагиоклазовом порфирите, измененных гранитах, пироксене; свинец (0,04—0,13 %) — в габброиде, хлорите, роговой обманке; окись хрома  $Cr_2O_3$  (0,35—2,75 %) — в граните, хлорите, титаномагнетите, диопсиде; окись кобальта  $CoO$  (0,01—0,1 %) — в оливине, форстерите; окись никеля  $NiO$  (0,01—0,33 %) — в оливине, мусковите, хлорите.

Изучение состава микрокомпонентов в подземных водах северной Молдавии показало, что их концентрации близки к концентрациям, содержащимся в подземных водах исследованной территории города, и, следовательно, их следует принять за фоновые,

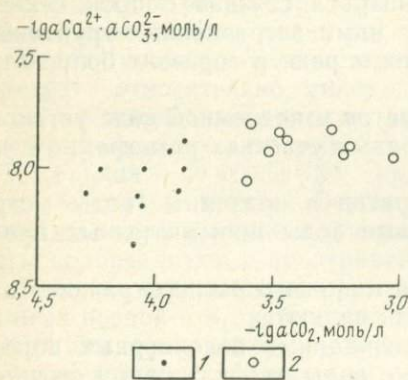


Рис. 23. График зависимости  $-lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-lg aCO_2$  для подземных вод сарматских отложений в нарушенных условиях.  
1 — пресных; 2 — с повышенной минерализацией

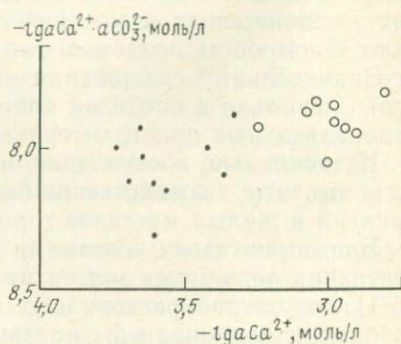


Рис. 24. График зависимости  $-lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $lg aCa^{2+}$  для подземных вод сарматских отложений в нарушенных условиях.  
Условные обозначения см. рис. 23

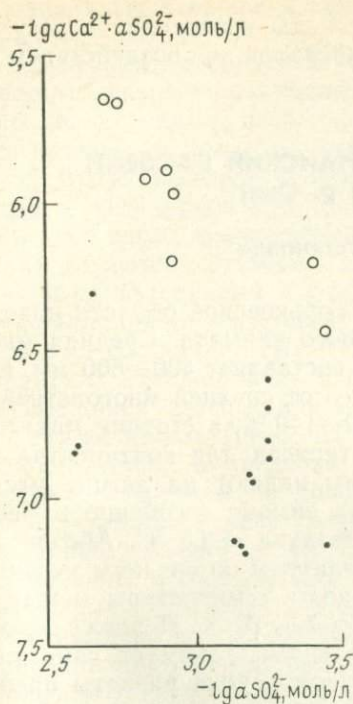
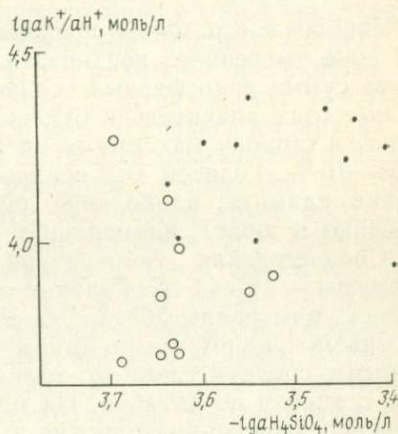


Рис. 25. График зависимости  $-\lg a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{SO}_4^{2-}$  от  $-\lg a\text{SO}_4^{2-}$  для подземных вод сарматских отложений в нарушенных условиях. Условные обозначения см. рис. 23

Рис. 26. График зависимости  $\lg a\text{K}^+/\text{aH}^+$  от  $-\lg a\text{H}_4\text{SiO}_4$  для подземных вод сарматских отложений в нарушенных условиях. Условные обозначения см. рис. 23



обусловленные особенностями геологического строения региона, а не воздействием антропогенного фактора.

Все подземные воды района оказались пересыщенными по отношению к доломиту и кальциту. При этом по отношению к кальциту степень пересыщения для вод, минерализация которых менее 1 г/л, и для более минерализованных примерно одинакова; различия проявляются при сопоставлении активностей углекислоты (рис. 23) и ионов кальция (рис. 24). Пресные воды характеризуются более низкими активностями углекислоты и ионов кальция.

Исследование шлифа, сделанного по срезу, параллельному поверхности стальной трубы водовода одного из городских водозаборов в центральной части республики, эксплуатирующего подземные воды ниже-среднесарматских отложений, показало наличие светло-желтых пятен новообразований карбонатных соединений. Осаждение карбонатов на внутренней поверхности трубы водовода происходило из напорных подземных вод, которые являлись пересыщенными по отношению к кальциту и доломиту.

Активности ионов сульфата для всех вод примерно одинаковы. Все воды не насыщены гипсом, но более минерализованные воды ближе к состоянию равновесия, чем пресные воды (рис. 25).

Результаты расчетов алюмосиликатного равновесия показали, что все точки лежат в области, принадлежащей каолиниту (рис. 26). Это позволяет считать, что поступление кремнекислоты,

ионов калия и натрия в подземные воды происходит в результате разрушения алюмосиликатных минералов под воздействием обогатенной углекислотой воды.

## ВОЛГО-КАМСКИЙ АРТЕЗИАНСКИЙ БАССЕЙН (левобережье р. Оки)

### Природная обстановка

Левобережье р. Оки в пределах Горьковской области находится в зоне умеренного континентального климата. Средняя многолетняя сумма атмосферных осадков составляет 400—500 мм, в отдельные годы значительно отклоняясь от средней многолетней величины в сторону максимума на 130—140 %, в сторону минимума на 65—76 %. Годовой ход осадков типичен для континентальных условий климата: наибольшие суммы падают на летние месяцы (особенно в июле), наименьшие — на зимние (особенно в феврале). Среднегодовая температура воздуха +3,5 °С. Абсолютные минимумы — 41—44 °С. Годовые амплитуды по средним месячным температурам равны 29—35 °С. Разность температуры между абсолютными максимумом и минимумом 77—89 °С. Период с положительными среднемесячными температурами занимает семь месяцев — с апреля по октябрь. На площади района развиты преимущественно дерново-подзолистые и подзолистые почвы лесной зоны, в которой произрастают хвойные и смешанные породы: ель, пихта, лиственница, дуб, липа, клен остролистый, вяз, ясень, береза, осина.

Река Ока имеет широкую асимметричную долину, в пределах которой выделяются три надпойменные террасы и пойма.

Пойменная терраса достигает 2,5—3 км ширины. Поверхность ее неровная, с прирусловыми валами и понижениями, заполненными водой. Поверхность первой надпойменной террасы на 10—12 м возвышается над меженным уровнем реки и осложнена дюнными грядами и междюнными понижениями, в которых часто бывают расположены болота и озера.

В восточной части района развита II надпойменная терраса р. Оки, которая сливается со второй надпойменной террасой р. Волги. Высота ее над меженным уровнем р. Оки составляет 16—12 м. Поверхность ее покрыта дюнами, часто отмечаются озера и болота [6].

В западной части района большую площадь занимает третья надпойменная терраса, поверхность которой на 35—30 м превышает меженный уровень р. Оки. В ее пределах широко распространены высокие дюнные гряды и межгрядовые понижения. Озера обычно имеют небольшие размеры и характеризуются различным происхождением. В области близкого залегания к поверхности гипсовых отложений распространены карстовые озера, имеющие подземный сток и неустойчивый уровень. В районах развития

аллювиальных отложений среди песчаных дюн находятся дюнные озера.

Территория находится в восточной части Русской платформы, в области северного окончания Алатырско-Горьковского поднятия. Наиболее древними, вскрытыми скважинами отложениями являются каменноугольные доломиты, аргиллиты, известняки, мергели, гипсы. Выше залегает толща плотных огипсованных доломитов, гипсов и ангидритов кунгурского яруса нижней перми. Верхняя часть этих пород трещиновата и закарстована. Карстовые полости характеризуются этажным расположением, заполнены песчаногравийным материалом и соединяются между собой вертикальными и наклонными трещинами и каналами. Мощность пород нижней перми составляет 116—125 м. На размытой поверхности нижнепермских отложений на отдельных участках лежит пачка переслаивающихся известняков и доломитов казанского яруса. Наибольшая мощность (до 8—11 м) и лучшая сохранность этих осадков отмечается в пределах структурных понижений; на других участках известняки и доломиты казанского яруса отсутствуют или встречаются в виде сильно разрушенного слоя. Неповсеместное распространение и малая мощность пород казанского яруса обусловлены трансгрессивным налеганием казанских слоев на нижнепермские и последующим размывом поверхности казанских отложений. На эродированные слои казанского яруса или на гипсо-ангидритовую толщу кунгурского яруса нижней перми ложатся отложения татарского яруса, представленные алевролитами, аргиллитами, глинами, доломитовыми мергелями с пропластками гипса и песчаника. Мощность этих пород не превышает 25 м. На некоторых участках татарские слои были частично или полностью размыты и местами аллювиальные четвертичные осадки залегают непосредственно на казанских или кунгурских отложениях.

Река Ока на большей части своего среднего и нижнего течения имеет широкую, открытую, хорошо разработанную асимметричную долину, свойственную большинству крупных и древних артерий Русской равнины. Величина древнего переуглубления долины относительно современного максимального вреза русла, по А. А. Асееву, составляет не менее 9,5—17 м, а в районе г. Дзержинска переуглубление, по-видимому, возрастает до 20 м. Положение цоколя III надпойменной террасы (высота 27—45 м над современным меженным уровнем) в среднем и в нижнем течении Оки непостоянно и изменяется от 1 до 37 м относительно межени уровня. II терраса высотой 18—25 м над меженью характеризуется более постоянным и низким положением коренного ложа, залегающего примерно на 10 м ниже современной межени. Только на суженных участках долины в притыловых частях терраса становится цокольной. I надпойменная терраса высотой 9—17 м редко имеет основание из коренных пород, так как подошва ее аллювия залегает выше, чем подошва аллювия 18—25-метровой террасы; однако в тех случаях, когда слагающий ее аллювий подстилается коренными породами, они лежат примерно на высоте межени.

ного уреза воды. Иногда коренные породы непосредственно подстилают и аллювий пойменной террасы на глубине не более 10 м от уровня межи. Значительные колебания высот коренного ложа в долине р. Оки обуславливают и изменения мощности аллювиальных отложений, мощность которых на нижней Оке достигает 60—68 м.

Подшва аллювиальных отложений пра-Оки залегает на 35—40 м ниже современной межи Оки. В пределах среднего и нижнего течений реки отмечается совпадение долины пра-Оки с современной долиной. Аллювий пра-Оки обычно залегает на коренных породах и нередко имеет базальный горизонт, состоящий в основном из обломочных продуктов перемыва этих пород. Содержание гравия в базальном горизонте достигает 25 %, гальки и щебня — до 11 %. Толща аллювиальных осадков пра-Оки в северной части района сложена песками, мощность которых достигает 70 м. В верхней части разреза (до глубины 20—30 м) преобладают мелкозернистые пески. В нижней части разреза развиты среднезернистые пески с прослоями крупнозернистых.

Мощность отложений III террасы не превышает 30 м, а подошва ее отложений не опускается ниже современного меженного уровня в р. Оке (относительная высота 2—6 м). Переход к коренному склону постепенный без перегиба в рельефе. Отложения III террасы залегают на коренных породах или на доднепровском аллювии. Гранулометрический состав изменяется очень незначительно: верхняя часть разреза также сложена мелкозернистыми песками, а в нижней преобладают более крупные (среднезернистые) фракции, при этом более 40 % составляет гравий размером более 10 мм. Коэффициент фильтрации, по данным лабораторных определений, изменяется от 0,50 м/сут для прослоев алевроитов и глинистых песков до 8,92 м/сут для средне- и крупнозернистых песков и достигает 65,28 м/сут для прослоев крупного гравия.

Аллювий II надпойменной террасы Оки лежит на доднепровском аллювии и представлен пойменной фацией: тонко- и мелкозернистые пески с мелкими линзами крупного песка и мелкого кварцевого гравия. Пески состоят из кварца с небольшой примесью полевых шпатов и темноцветных минералов. В русловой фации развиты разно- и среднезернистые пески с примесью более грубого материала. Горизонт русловых отложений имеет мощность не более 10 м. В основании он иногда бывает насыщен гравием, щебнем и галькой местных и, реже, пород, залегающих севернее. Мощность не превышает 20 м, подошва аллювия лежит близко к абсолютному нулю.

Отложения II надпойменной террасы также могут быть подразделены на две части: сверху, до глубины 14—16 м распространены мелкозернистые пески с прослоями крупных алевроитов, а в нижней части на многих участках преобладают средне- и крупнозернистые пески с гравием в основании. Переход от мелкозернистых песков к среднезернистым постепенный. Коэффициент филь-

трации осадков, слагающих II надпойменную террасу, изменяется от 1,26 до 21,21 м/сут.

Аллювий I надпойменной террасы, как и современный аллювий, чаще подстилается более древним аллювием, но иногда ледниковыми или водно-ледниковыми отложениями или коренными породами. Подошва аллювия на нижней Оке находится на высоте +5 —5 м относительно меженного уровня; мощность аллювия 10—20 м. Отложения имеют пестрый литологический состав. Некоторыми скважинами в интервале глубин 0—1,5 м пройден слой мелкого алеврита. Ниже, на глубине 1,5—4,5 м залегает среднезернистый песок, затем идет прослой мелкозернистого песка со средним диаметром частиц 0,25—0,1 мм. На глубине 12,0—15,1 м снова залегают среднезернистые пески, которые на глубине 19,1 м содержат 30 % гравия.

В западной части района несколькими скважинами были пройдены отложения с еще более неоднородным составом. Здесь с поверхности и до глубины 5 м залегает прослой крупного алеврита, который подстилается мелкозернистыми песками мощностью 15 м. Ниже, на глубинах 20—24 м встречены крупнозернистые пески с крупным гравием в основании. Коэффициент фильтрации осадков I надпойменной террасы изменяется от 1,95 до 14,09 м/сут.

В гидрогеологическом отношении район находится в пределах Волго-Камского артезианского бассейна и характеризуется наличием мощного горизонта грунтовых вод, приуроченного к аллювиальным отложениям. Естественный поток грунтовых вод направлен с севера на юг, дренирование его осуществляется р. Окой. Мощность грунтового горизонта изменяется от нескольких метров до 50—65 м. Глубина залегания вод колеблется от 0,5—3 до 25—50 м. Отсутствие выдержанного регионального водоупора и интенсивное развитие карста в пределах района обуславливают гидравлическую связь между водами аллювиальных отложений и водами пермских пород. В связи с этим воды аллювиальных отложений имеют различный состав и минерализацию. В северной части района в природной обстановке были распространены чрезвычайно маломинерализованные (менее 0,2 г/л) воды гидрокарбонатного, хлоридно- или сульфатно-гидрокарбонатного натриево-кальциевого состава. В южной части района минерализация грунтовых вод аллювиальных отложений изменялась от 0,5 до 3 г/л. Преобладали гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатные кальциевые воды.

Верхнепермские известняки казанского яруса имеют островное распространение и характеризуются различной водоносностью. На участках структурных или эрозийных понижений они слаботрещиноваты и слабоводоносны; в других местах они представлены брекчией и имеют более высокую водообильность.

В известняках и доломитах казанского яруса подземные воды залегают на глубинах 27—62,9 м. Преобладание известняков обуславливает широкое развитие карста, что на многих участках привело к выщелачиванию и созданию сложной системы подзем-

ных каналов, пещер и воронок, по которым осуществляется циркуляция подземных вод. При этом на одних участках происходит дренирование подземных вод, а на других отмечаются восходящие струи подземных вод.

По условиям залегания известняки верхней перми имеют тесную связь с подземными напорными водами верхней трещиноватой закарстованной зоны сульфатных пород нижней перми с перекрывающими известняки прунтовыми водами аллювиальных отложений. Минерализация воды казанских отложений изменяется от 0,21 до 2,3 г/л. По химическому составу воды относятся в основном к сульфатно-кальциевому типу.

Нижнепермские отложения подразделяются на две толщи: нижнюю — гипсо-доломитовую и верхнюю — гипсо-ангидритовую. Гипсо-ангидритовые породы водообильны главным образом на участках развития трещин и карстовых полостей, приуроченных к верхней части разреза. Зоны открытой трещиноватости встречаются и в гипсо-доломитовой толще. Участки разрушенных пород являются местами разгрузки пермских вод в грунтовый горизонт, которые приурочены к мелким дислокациям ниже-верхнепермских пород и на участках древнего размыва пермских пород, приуроченных к пойме р. Оки. Минерализация подземных вод нижнепермских отложений часто превышает 3—5 г/л. Состав их сульфатный кальциевый. Подземные воды верхнепермских отложений имеют повышенную минерализацию, величина которой достигает 3 г/л. Преобладают воды сульфатного кальциевого состава, менее распространены гидрокарбонатно-сульфатные натриево-кальциевые.

Нижнепермские известняки, ангидриты, доломиты и гипсы (кунгурский и артинский ярусы) также закарстованы и содержат воды с минерализацией от 0,91 до 5,96 г/л. По составу воды являются сульфатными кальциевыми или натриево-кальциевыми. Глубина залегания составляет 39—70 м. Водообильность пород неравномерная и тесно связана со степенью их трещиноватости и закарстованности.

### **Изменение природной обстановки**

Район исследований расположен в области интенсивного развития предприятий химической промышленности, в технологических процессах которых используются большие объемы природных вод. Часть вод после их применения в различных производственных циклах существенно изменяет свой состав и в виде сточных вод удаляется за пределы промышленных предприятий. Преобладание в верхней части геологического разреза хорошо проницаемых пород способствует просачиванию сточных вод. Минерализация и химический состав сточных вод разнообразны. Преобладали сульфатные натриевые воды, но наряду с ними сбрасывались и хлоридные натриевые, хлоридные натриево-кальциевые, хлоридно-сульфатные кальциевые. Минерализация сточных вод изменялась

от 1,1 до 6 г/л; рН от 5,27 до 11,32; температура вод от 18 до 35 °С.

Другим видом нарушения естественных гидрогеологических условий является изменение гидродинамического режима подземных вод под влиянием их эксплуатации. В районе имеется ряд водозаборных сооружений различной производительности, вода которых используется как для централизованного снабжения города, так и для удовлетворения потребностей в воде отдельных небольших предприятий и поселков.

### **Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях**

Изменение природной обстановки больше всего отразилось на составе вод аллювиальных отложений. В пределах южной части района в грунтовом водоносном горизонте сформировались воды, минерализация которых изменялась от 0,2 до 15,7 г/л. Воды имели разный состав: наиболее минерализованные воды характеризовались высоким содержанием сульфата, хлора и натрия (7,8; 2,3 и 6,1 г/л) и имели хлоридно-сульфатный натриевый состав. Менее минерализованные воды относились к сульфатно-хлоридным натриево-кальциевым, сульфатным магниевое-кальциевым, сульфатно-гидрокарбонатным кальциевым, гидрокарбонатно-сульфатным магниевое-кальциевым и другим типам вод. Многолетние режимные наблюдения позволили установить, что изменения минерализации и состава грунтовых вод происходили не только по площади, но и во времени. При этом существенные изменения происходили в течение 2—3 дней. Наиболее минерализованная вода сульфатного натриевого состава в течение нескольких лет была распространена на участке, который находился ниже по потоку грунтовых вод от места сброса сточных промышленных вод. Исследования, проведенные на этом участке, показали, что воды грунтового горизонта на всю его мощность загрязнены в результате инфильтрации сточных вод.

Грунтовые воды на востоке южной части района характеризовались наиболее высоким насыщением вод по отношению к кальциту и гипсу (рис. 27, 28). При этом пересыщенными по отношению к кальциту ( $-\lg K_c = 8,219-8,112$ ) и близкими к насыщению гипсами ( $-\lg K_g = 4,83$ ) были воды, располагавшиеся вблизи участка сброса промышленных сточных вод. По мере удаления от этого участка воды становились агрессивными по отношению к кальциту, увеличивалась и их растворяющая способность к гипсу.

На западе южной части района была распространена хлоридная натриевая вода, минерализация которой достигала 1,1 г/л, содержание хлора составляло 388, а сульфата — 135 мг/л. В направлении на северо-запад (к крупному водозабору) прослеживалось продвижение вод с повышенным содержанием хлора и сульфата. Минерализация грунтовых вод в районе водозабора в течение одной недели увеличилась на 0,33 г/л и достигла 0,95 г/л, а концен-

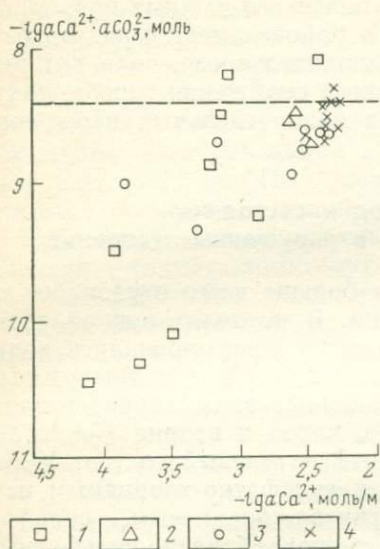


Рис. 27. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для подземных вод района левобережья р. Оки.

1 — четвертичные аллювиальные отложения; 2 — татарские отложения верхней перми; 3 — казанские отложения верхней перми; 4 — нижепермские отложения

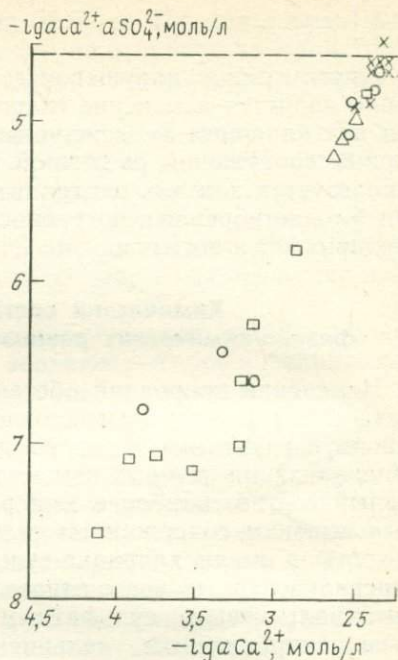


Рис. 28. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для подземных вод района левобережья р. Оки.

Условные обозначения см. рис. 27

трации хлора, натрия и сульфата возросли в 3 раза. Воды были не насыщенными по отношению к кальциту ( $-\lg K_c = 9,490-8,481$ ) и гипсу ( $-\lg K_g = 7,105-5,833$ ) и агрессивность их была выше по сравнению с агрессивностью вод на востоке южной части района, где сильнее проявлялось воздействие промышленных сточных вод на состав грунтовых.

В северной части района в аллювиальных отложениях третьей и второй надпойменных террас были развиты наименее минерализованные (0,06—0,4 г/л) гидрокарбонатно-сульфатные натриевые воды, которые являлись агрессивными по отношению к кальциту ( $-\lg K_c = 10,47-10,25$ ) и гипсу ( $-\lg K_g = 7,59-7,05$ ). Состав грунтовых вод близок к составу вод природного фона, так как влияние техногенного фактора здесь очень незначительно.

Минерализация подземных вод пород татарского горизонта верхней перми является достаточно постоянной и изменяется по площади от 0,9 до 1,2 г/л. Воды относятся к сульфатно-кальциевому типу, распределение компонентов в порядке убывания концентрации описывается рядом  $SO_4 > Ca > HCO_3 > Na \cong Mg \cong Cl$ . Все

воды являются не насыщенными по отношению к кальциту и гипсу (см. рис. 27, 28). Активности ионов сульфата и кальция в водах практически равны:  $-\lg a\text{Ca}^{2+}=2,619-2,482$ ;  $-\lg a\text{SO}_4^{2-}=2,614-2,507$  моль/л. Активность  $\text{CO}_2$  также достаточно постоянна:  $-\lg a\text{CO}_2=4,061-3,768$  моль/л.

Породы казанского яруса верхней перми содержат подземные воды, минерализация которых более чем на порядок (0,2—2,4 г/л) изменяется в пределах площади района. При этом наиболее минерализованной оказалась вода озера, расположенного среди пород казанского яруса. Состав вод горизонта разнообразный, но изменения его происходят от гидрокарбонатных кальциевых через сульфатные кальциевые к сульфатным натриево-кальциевым. Наиболее высокие содержания свойственны для сульфата, кальция и гидрокарбоната. Воды не насыщены по отношению к кальциту и гипсу (см. рис. 27, 28), но ближе всего к состоянию насыщения находятся воды озера, характеризующиеся наиболее высокими и одинаковыми активностями ионов кальция и сульфата ( $-\lg a\text{Ca}^{2+}=2,344$ ;  $-\lg a\text{SO}_4^{2-}=2,354$ ). Возможно, что в озеро происходит разгрузка более глубоких вод из нижнепермских пород, что и обуславливает высокие активности указанных ионов.

Подземные воды пород нижней перми имеют сульфатный кальциевый состав. Минерализация вод по площади изменяется почти в 2 раза (1,58—3,06 г/л). Преобладают воды, в которых снижение содержания компонентов происходит в порядке  $\text{SO}_4 > \text{Ca} > \text{Na} \cong \text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{Mg}$ . По отношению к кальциту и гипсу воды являются в основном ненасыщенными или близкими к насыщению (см. рис. 27, 28). Последним свойственны высокие активности ионов кальция и сульфата ( $-\lg a\text{Ca}^{2+}=2,303-2,340$ ;  $-\lg a\text{SO}_4^{2-}=2,265-2,315$ ).

Сопоставление минерализации, состава и состояний физико-химических равновесий грунтовых вод аллювиальных отложений и подземных вод пермских пород дает основание считать, что в пределах района имеет место изменение состава грунтовых вод аллювиальных осадков под влиянием поверхностных вод техногенного происхождения. В подземных водах пермских пород изменения состава вод под воздействием сточных вод не прослеживаются.

## **ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЛОЩАДКА НА I НАДПОЙМЕННОЙ ТЕРРАСЕ р. КАМЫ**

### **Природная обстановка**

Климат района континентальный. Зима продолжительная с устойчивыми морозами. В летний период выпадают обильные осадки. Среднегодовая температура воздуха по данным метеостанции г. Березники 1,1 °С. В период со второй половины октября до начала апреля среднесуточная температура воздуха обычно ниже 0 °С. Средняя температура воздуха в январе равна минус 14,7 °С.

Средняя продолжительность безморозного периода около 110 дней (с конца мая до середины сентября). Лето теплое, средняя

температура июля 17,5 °С. Абсолютный максимум температуры воздуха достигает 36 °С, минимум — минус 47 °С. В районе метеостанции г. Березники (абс. высота 133 м) среднегодовое количество осадков равно 515 мм. Осадки теплого периода года (апрель—октябрь) составляют около 75 % годовой суммы. Максимальное количество осадков обычно приходится на летние месяцы (июль—август), минимальное — на февраль. Главной водной артерией района является р. Кама. В 1956 г. было создано Камское водохранилище, которое относится к водоемам с сезонным регулированием стока. Весной водохранилище наполняется до нормального подпорного горизонта, летом и зимой уровень воды в водохранилище понижается.

Район исследований располагается в Предуральском краевом прогибе на границе с Русской платформой. Поверхность района представляет собой холмистую эрозионно-аккумулятивную равнину. Относительные превышения водоразделов над дном долин достигают 50—70 м. Основные формы рельефа образованы в результате эрозионной деятельности. Водораздельные участки имеют плавные очертания. Вершины их слабовыпуклые; верхние части склонов пологие, нижние — характеризуются значительной крутизной.

В северной части Предуральской депрессии широко распространены породы пермского возраста. В составе кунгурских отложений нижней перми в пределах района исследований выделяется соленосный бассейн. В нижней части кунгурского яруса (иренская свита) развиты ангидриты с прослоями глин, доломита, мергелей, каменной соли, сильвинита, гипса. Эта толща является абсолютным водоупором. Общая мощность ее достигает 500 м.

Выше лежит глинисто-мергелистая толща соликамской свиты кунгурского яруса нижней перми, представленная чередованием темно-серых и серых тонкослоистых, местами кавернозных и трещиноватых мергелей и темно-серых известковистых глин с прослоями гипса и вкраплениями пирита. В верхней части преобладает мергель, а в нижней значительное место занимают глина и гипс. Мощность толщи колеблется от 45 до 170 м. Эти отложения перекрыты известково-мергелистой толщей (плитняковый горизонт) соликамской свиты. Плитняковый горизонт представлен серыми и темно-серыми плотными, тонкослоистыми, тонкоплитчатыми, трещиноватыми и кавернозными, иногда глинистыми и доломитизированными известняками, серыми мергелями, тонко- и мелкозернистыми кварцевыми песчаниками и реже известковистыми глинами и глинистыми алевролитами. Мощность отложений этой толщи изменяется от 40 до 90 м.

В долине р. Камы породы соликамской свиты перекрыты четвертичными аллювиальными отложениями, которые представлены мелко- и среднезернистыми песками с включением гравия, гальки и линзами супесей. Мощность аллювиальных отложений достигает 16 м.

В тектоническом отношении район исследований располагается в пределах Соликамской депрессии, занимающей северную часть Уфимско-Соликамской впадины Предуральяского краевого прогиба.

Выполняющие депрессию пермские породы образуют ряд локальных брахиантиклинальных поднятий, связанных с пластическими деформациями соленосных отложений. Березниковское антиклинальное поднятие представляет собой меридионально вытянутую брахиантиклиналь длиной около 10 км и шириной 5—8 км. Амплитуда поднятия 50—80 м. В пределах этого поднятия наблюдается высокая трещиноватость и водообильность пермских пород.

Подземные воды распространены в рыхлых пористых отложениях (насыпной грунт, аллювиальные осадки), непосредственно связаны с водами нижнепермских пород и образуют с ними единый водносный комплекс. Воды в основном не напорные, в некоторых скважинах наблюдались напоры, достигавшие 6,6 м. Глубина залегания подземных вод колеблется от 2,5 до 10 м.

Аллювиальные отложения характеризуются наиболее высокой водопроницаемостью и значения коэффициентов фильтрации, по данным опытных откачек, изменяются от 4 до 29,6 м/сут. Водопроницаемость пермских отложений значительно ниже и коэффициент фильтрации не превышает 2 м/сут. Коэффициенты фильтрации при совместном опробовании аллювиальных и пермских пород (вскрытая мощность последних не превышала 5—7 м) находятся в пределах 7—19 м/сут. Радиус депрессионной воронки при откачке воды из аллювиальных отложений на промышленной площадке достигает 200—300 м.

Отложения соликамской свиты кунгурского яруса образуют единый водоносный комплекс, так как имеющиеся в разрезе прослойки глин и аргиллитов не выдержаны по простираанию. Естественным водопором является соленосная иренская свита. В долине р. Камы она находится на глубине 100 м, к востоку поднимается, образуя солевой подземный водораздел. В силу этого подземные воды в породах соликамской свиты движутся по направлению к долине р. Камы. При этом поток подземных вод как бы подразделяется на две части: верхнюю — в известняково-мергелистой толще и нижнюю — в глинисто-мергелистых породах.

Значительная обнаженность и сильная трещиноватость известняково-мергелистых отложений создали благоприятные условия для питания подземных вод за счет атмосферных осадков, происходящего в пределах водораздельных пространств. В прибрежной зоне водохранилища подпитывание вод известняково-мергелистых пород осуществляется поверхностными водами водохранилища и грунтовыми водами аллювиальных отложений. В связи с этим в верхней части отложений соликамской свиты кунгурского яруса распространены пресные подземные воды.

В породах глинисто-мергелистой толщи заключены соленые воды, минерализация которых возрастает с глубиной залегания пород: в верхних горизонтах она равна 50—100 г/л, а в нижних

увеличивается до 300 г/л. По химическому составу рассолы являются хлоридными натриевыми и формирование их связано с выщелачиванием осадков, содержащих каменную соль. Между пресными и солеными водами располагается небольшой по мощности слой вод смешанного состава. Как показано А. И. Силиным-Бекчуриным, условия движения подземных вод в этом водоносном горизонте различные: верхние, пресные воды движутся к дренирующей долине р. Камы с большими скоростями; нижние, рассолы — с малыми. При движении верхние воды давят на нижние, создавая между ними подвижное равновесие. В долине реки происходит разгрузка гидростатического давления подземного потока: рассолы из нижней части потока поднимаются вверх, образуя своеобразные куполообразные формы залегания соленых напорных вод среди пресных вод грунтового горизонта аллювиальных отложений.

### **Изменение природной обстановки**

Промышленная площадка одного из старейших предприятий неорганического синтеза, которое было построено на востоке европейской части нашей страны еще в дореволюционное время, размещена на первой надпойменной террасе р. Камы. В 1955—1956 гг. в долине реки на участке, находящемся ниже площадки химического предприятия, была устроена плотина и в пределах русла и пойменной террасы образовано водохранилище.

На промышленной площадке была произведена планировка местности отсыпкой грунтов, состоящих из песков, супесей, суглинков, гравия, обломков известняка, отвалов строительного мусора. Мощность насыпных грунтов изменяется от 4 до 14 м.

Устройство водохранилища привело к нарушению природной гидрогеологической обстановки. Влияние подпора распространилось на 270—350 м от уреза воды в чаше водохранилища, грунтовые воды оказались в зоне влияния водохранилища и характеризуются нарушенным типом режима. Амплитуда уровня грунтовых вод площадки в различные сезоны года колеблется в пределах 4—6 м и находится в прямой зависимости от уровня воды в водохранилище. Особенно резко влияние его сказывается в береговой полосе, в пределах которой уклон грунтовых вод изменился на обратный; с удалением от прибрежной зоны размах колебаний уровня грунтовых вод уменьшается.

### **Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий с основными породообразующими минералами в нарушенных условиях**

Подземные воды промышленной площадки имели различную минерализацию и химический состав, при этом изменения минерализации и состава происходили по площади, вертикальному разрезу и во времени.

## Химический состав подземных вод промышленной площадки

Тип воды	Минерализация, г/л	Число анализов
<i>В насыпных грунтах и аллювиальных отложениях четвертичного возраста</i>		
Хлоридный натриевый	1,94—88,6	23
Хлоридный натриево-кальциевый	3,4—6,1	2
Карбонатно-хлоридный натриевый	6,0—12,3	2
Карбонатный натриевый	9,0	1
<i>В известняково-мергелистой толще кунгурского яруса</i>		
Хлоридный натриевый	2,5—103,2	27
Хлоридный кальциево-натриевый	8,9—10,2	2
Гидрокарбонатно-хлоридный натриевый	5,8	1

Характерной гидрохимической особенностью являлось наличие подземных вод щелочного натриевого состава, которые были распространены среди хлоридных натриевых вод. Последние являлись водами природной гидрохимической аномалии и наличие их в верхней части зоны активного водообмена было обусловлено разгрузкой глубоко залегающих высокоминерализованных подземных напорных вод, происходящей в пределах долин крупных рек на востоке европейской части СССР. Воды хлоридного натриевого состава вскрыты как в насыпных грунтах и аллювиальных осадках, так и в породах нижней перми (табл. 55).

В целом в пределах площадки преобладали воды, в составе которых доминируют хлор и натрий, но снижения концентраций компонентов в водах происходят с различной интенсивностью. Так, в рыхлых пористых породах (насыпные грунты и аллювиальные отложения) доминируют воды, в которых уменьшение содержания компонентов может быть записано так:  $Cl > Na + K > SO_4 \approx Ca > HCO_3 > Mg$ . Эта последовательность описывает порядок распределения концентраций примерно для половины исследованных проб. В остальных пробах отмечено уменьшение концентраций одних компонентов и одновременное возрастание содержания других, так что невозможно выявить общую тенденцию в отношении порядка расположения компонентов в последовательности уменьшения их концентраций и в отношении изменения минерализации вод. Видимо, наиболее ярко искусственные воздействия на состав вод в аллювиальных отложениях отразились в образовании карбонатно-хлоридных и карбонатных натриевых вод, минерализация которых была соответственно 6 и 9 г/л. Снижение концентраций компонентов в этих водах можно записать в виде ряда  $Na > CO_3 \approx Cl > SO_4 > K > OH > Ca \approx Mg$ . Эти воды имели щелочную реакцию (рН 11,45).

Минерализация и химический состав грунтовых вод центральной части промышленной площадки

Номер скважины	Глубина (м) или условия опробования	pH	Формула Курлова
3	2,95	8,1	$M_{1,9} \frac{Cl\ 50\ HCO_3\ 25\ SO_4\ 17\ CO_3\ 8}{(Na+K)90\ Ca\ 8\ Mg\ 2}$
8	3,4	8,4	$M_{12,9} \frac{Cl\ 41\ CO_3\ 33\ HCO_3\ 16\ SO_4\ 10}{(Na+K)100}$
9	3,5—3,9	7,9	$M_{16,3} \frac{Cl\ 73\ SO_4\ 9\ HCO_3\ 9\ CO_3\ 8}{(Na+K)99\ Ca\ 1}$
10	Откачка	Нет сведений	$M_{57,2} \frac{CO_3\ 70\ HCO_3\ 21\ Cl\ 9\ SO_4\ 3}{(Na+K)100}$
14 <sup>a</sup>	"	7,6	$M_{46,9} \frac{Cl\ 94\ SO_4\ 5\ HCO_3\ 1}{(Na+K)95\ Ca\ 4\ Mg\ 1}$
16	"	Нет сведений	$M_{9,8} \frac{Cl\ 52\ CO_3\ 30\ HCO_3\ 9\ SO_4\ 9}{(Na+K)99\ Ca\ 1}$
6 <sup>a</sup>	"	"	$M_{47,5} \frac{CO_3\ 67\ HCO_3\ 18\ Cl_{12}SO_4\ 4}{(Na+K)100}$
5 <sup>a</sup>	"	"	$M_{12,2} \frac{Cl\ 48\ CO_3\ 28\ HCO_3\ 16\ SO_4\ 8}{(Na+K)99}$
12	"	11,45	$M_{9,0} \frac{CO_3\ 54\ Cl\ 22\ OH\ 16\ SO_4\ 8}{(Na+K)99\ Mg\ 1}$

В породах пермского возраста воды характеризовались меньшим разнообразием состава и распределение компонентов в порядке снижения их концентраций может быть записано в виде двух последовательностей:  $Cl > Na+K > Ca > SO_4 > Mg > HCO_3$  или  $Cl > Na > SO_4 > Ca \cong HCO_3 > Mg$ . Тем не менее и в пермских породах на глубине 20 м были вскрыты хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридные воды, распределение компонентов состава в которых в порядке снижения концентраций составило соответственно ряды  $Cl > Na+K > CO_3 > HCO_3 > SO_4$  и  $Cl > CO_3 > Na+K > Ca > Mg > HCO_3$ .

Минерализация подземных вод также очень непостоянна и изменения ее происходят по площади, в разрезе и во времени. Как правило, наименее минерализованные и пестрые по составу воды приурочены к центральной части площадки (табл. 56). По периферии промышленной площадки распространены высокоминерализованные воды хлоридного натриевого состава (табл. 57). Изменения минерализации подземных вод по площади происходили незакономерно, но в центральной части промышленной площадки воды

Минерализация и химический состав грунтовых вод периферических частей промышленной площадки

Номер скважины	Глубина отбора пробы воды, м	pH	Формула Курлова
2	5	8,2	$M_{87.7} \frac{Cl\ 96\ CO_3\ 4}{(Na+K)84\ Ca\ 16}$
2	10	7,7	$M_{50.8} \frac{Cl\ 98\ SO_4\ 2}{(Na+K)94\ Ca\ 6}$
2	15	7,6	$M_{70.5} \frac{Cl\ 99\ SO_4\ 1}{(Na+K)96\ Ca\ 4}$
2	20	7,6	$M_{82.8} \frac{Cl\ 99\ SO_4\ 1}{(Na+K)95\ Ca\ 4}$
2 <sup>a</sup>	10	7,7	$M_{21.7} \frac{Cl\ 94\ HCO_3\ 3\ SO_4\ 3}{(Na+K)94\ Ca\ 6}$
2 <sup>a</sup>	15	7,4	$M_{41.5} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 2\ HCO_3\ 1}{(Na+K)94\ Ca\ 5\ Mg\ 1}$
2 <sup>a</sup>	20	7,0	$M_{81.5} \frac{Cl\ 98\ SO_4\ 2}{(Na+K)96\ Ca\ 4}$
14	19	6,8	$M_{102.3} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 3}{(Na+K)97\ Ca\ 3}$
14	27	7,7	$M_{30.4} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 3}{(Na+K)95\ Ca\ 5}$
15	17	6,8	$M_{75.0} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 3}{(Na+K)96\ Ca\ 3\ Mg\ 1}$
15	22	6,9	$M_{12.8} \frac{Cl\ 90\ SO_4\ 9}{(Na+K)\ 86\ Ca\ 7\ Mg\ 7}$
15	27	7,3	$M_{14.2} \frac{Cl\ 86\ SO_4\ 13\ HCO_3}{(Na+K)85\ Ca\ 8\ Mg\ 7}$

были менее минерализованы, чем на периферии. С увеличением глубины установлено как увеличение минерализации, так и ее снижение.

Изменение состава подземных вод в пределах промышленной площадки с увеличением глубины показано на гидрохимических срезах (рис. 29, а, б, в).

При сопоставлении гидрохимических карт-срезов отмечается увеличение площади развития хлоридных натриевых вод с глубиной и сокращение площади распространения содовых вод. Изменение состава подземных вод из гидрокарбонатно-карбонатно-хло-

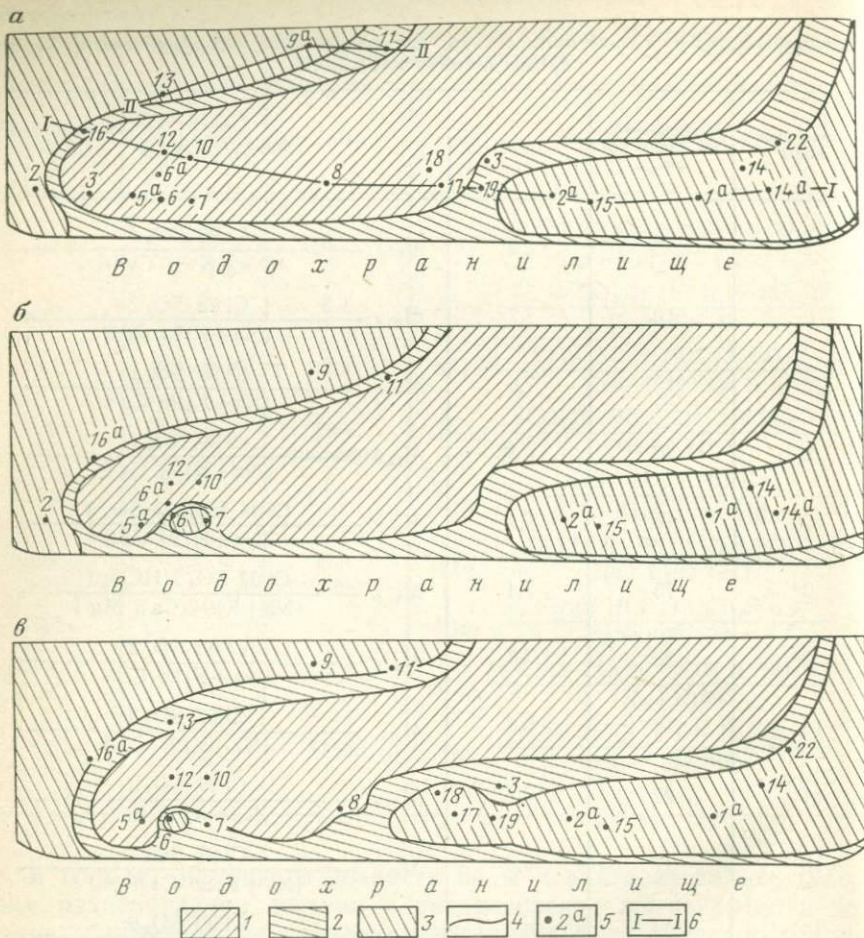


Рис. 29. Гидрохимический срез грунтовых вод промышленной площадки: на глубинах 3—4 м (а), 10 м (б) и 15—20 м (в).

1—3 — участки распространения вод различного состава (1 — гидрокарбонатно-карбонатного натриевого, 2 — хлоридно-гидрокарбонатного натриевого, 3 — хлоридного натриевого); 4 — граница между водами различного состава; 5 — скважина и ее номер; б — линии гидрохимических профилей I—I и II—II

ридных натриевых в хлоридные натриевые произошло и в процессе опытных откачек воды из скв. 3 и 8. Это свидетельствует о незначительной мощности гидрокарбонатно-карбонатных вод на этом участке. Небольшая мощность слоя вод смешанного состава установлена и на северо-западной окраине промышленной площадки (см. рис. 29, а, б, в, скв. 13, 9<sup>а</sup>, 11; рис. 30, а).

В западной части площадки, где распространены гидрокарбонатно-карбонатные натриевые воды, длительные откачки из скв. 6<sup>а</sup> и 10 не сопровождались изменением состава вод, несмотря на значительное снижение минерализации и соответственное пониже-

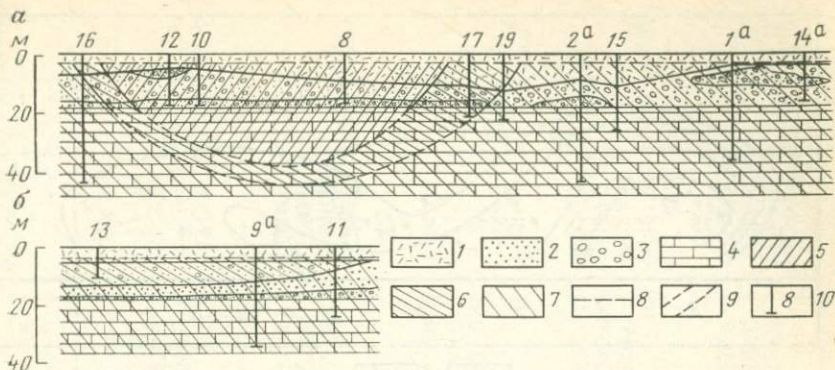


Рис. 30. Гидрохимические профили по I—I (а) и по II—II (б).

1—4 — литологический состав пород (1 — насыпные грунты, 2 — пески, 3 — галька, 4 — известняки); 5—7 — химический состав грунтовых вод (5 — гидрокарбонатно-карбонатный натриевый, 6 — хлоридно-гидрокарбонатный натриевый, 7 — хлоридный натриевый); 8 — уровень грунтовых вод; 9 — граница между водами разного состава; 10 — скважина и ее номер

ние концентраций компонентов. Перерыв в откачках привел к повышению минерализации воды и концентрации ионов. Следовательно, на этом участке мощность гидрокарбонатно-карбонатных натриевых вод значительна и они распространены не только в толще аллювиальных осадков, но частично и в пермских породах (см. рис. 30, б).

Особенностью состава подземных вод является чрезвычайно низкое содержание или отсутствие кальция и магния. Последнее свойственно для гидрокарбонатно-карбонатных натриевых вод центральной части площадки. В природных условиях такой состав имеют воды содовых водоемов. При прогрессирующем осолонении содовых озер под влиянием испарения щелочноземельные металлы, по Н. М. Страхову, изгоняются из состава растворов и происходит их химическое осаждение в виде карбонатов кальция, магния и магнезиальных силикатов.

Изучение состава осадков, покрывающих внутренние и внешние поверхности фильтров и насосов, откачивавших воду из скважин в центральной части площадки, показало, что осадки состоят из карбонатов кальция, магния и силикатов. Выпадение в осадок этих соединений и явилось причиной быстрого снижения дебита дренажных скважин.

Следовательно, в естественной обстановке засушливой климатической зоны в содовых поверхностных водах и в нарушенных условиях умеренного климата в содовых подземных водах по мере увеличения минерализации вод протекает один и тот же процесс изменения состава вод, сопровождающийся химическим осаждением из водных растворов силикатов и карбонатов кальция и магния.

Для гидрокарбонатно-карбонатных натриевых подземных вод промышленной площадки характерна значительная изменчивость концентраций гидрокарбоната и карбоната не только по площади

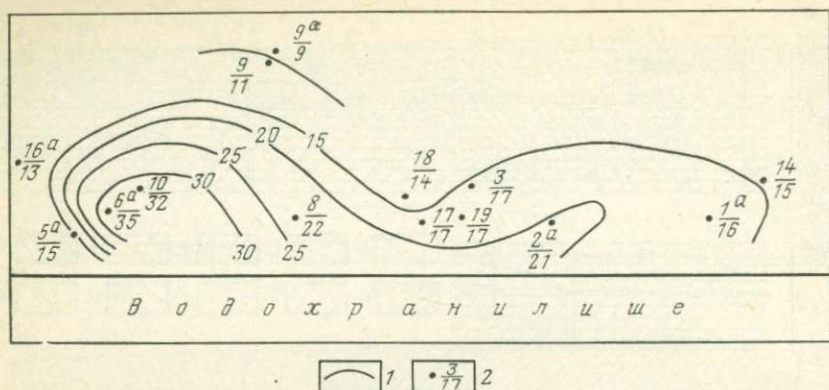


Рис. 31. Карта изотерм грунтовых вод промышленной площадки.

1 — изотерма ( $^{\circ}\text{C}$ ); 2 — скважина (в числителе — номер скважины, в знаменателе — температура воды,  $^{\circ}\text{C}$ )

или с глубиной, но и во времени. Максимальное содержание этих компонентов в водах было отмечено в период с апреля по октябрь и достигло 24 г/л. Специфической особенностью этих вод является их повышенная температура, при этом наиболее высокие значения ее также приурочены к теплым сезонам года. В зимний период было установлено резкое снижение содержания гидрокарбоната и карбоната и понижение температуры грунтовых вод.

Сопоставление карты изотерм подземных вод с их составом показало, что участок распространения вод с высокой температурой совпадает с районом вод гидрокарбонатно-карбонатного натриевого состава, при этом максимально высокие температуры имеют воды с высоким содержанием карбоната (рис. 31). Снижение минерализации вод и концентраций карбоната в процессе откачки воды из скважины сопровождается и понижением температуры воды.

Низкое содержание карбоната и снижение температуры вод в зимние месяцы обусловлены промерзанием пород зоны аэрации и прекращением поступления в водоносный горизонт атмосферных осадков, с током которых сода вносится с поверхности земли.

Территориально участок вод с повышенной температурой и высоким содержанием карбоната натрия совпадает с местонахождением склада готовой продукции завода.

Для оценки количества тепла, которое может выделиться в процессе растворения солей в грунтовых водах, были выполнены термодимические расчеты значений интегральной теплоты растворения или изменения концентраций солей в грунтовых водах (табл. 58). Количественная оценка влияния тепловых эффектов растворения солей на повышение температуры грунтовых вод дала возможность установить, что воды на промышленной площадке формируются в результате растворения соды.

Грунтовые воды характеризовались различным состоянием физико-химических равновесий по отношению к карбонатным и си-

Номер пробы	$t_1$ , °C	Солевой состав воды	$m_1$ , моль/л	$\Delta H m_1$ , Дж	Номер пробы	$t_2$ , °C	Солевой состав воды	$m_2$ , моль/л	$\Delta H m_2$ , Дж	$\Delta H m_1 - \Delta H m_2$ , Дж	$\Delta t$ , °C	$t_1 - t_2$
<i>Расчет 1</i>												
1	35,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,14	+17 430,0	2	16,4	NaHCO <sub>3</sub>	0,00	+18 270,0	-840,0	19,8	18,6
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,23	-24 696,0			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00	-23 520,0	-1176,0		
		NaCl	0,09	+4 418,4			NaCl	0,80	+3 948,0	+470,4		
							С у м м а		-1545,6			
<i>Расчет 2</i>												
1	32,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,20	+17 094,0	2	15,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,00	+18 270,0	-1176,0	23,9	17,0
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,34	-25 200,0			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00	-23 520,0	-1680,0		
		NaCl	0,06	+4 443,6			NaCl	1,48	+3 502,8	+940,8		
							С у м м а		-1915,2			
<i>Расчет 3</i>												
1	35,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,14	+17 430,0	2	19,4	NaHCO <sub>3</sub>	0,00	+18 270,0	-840,0	15,2	15,0
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,23	-24 696,0			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00	-23 520,0	-1176,0		
		NaCl	0,00	+4 418,4			NaCl	1,33	+3 591,0	+827,4		
							С у м м а		-1188,6			
<i>Расчет 4</i>												
1	35,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,14	+17 430,0	2	16,2	NaHCO <sub>3</sub>	0,00	+18 270,0	-840,0	18,8	18,8
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,23	-24 696,0			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00	-23 520,0	-1176,0		
		NaCl	0,09	+4 418,4			NaCl	0,94	+3 864,0	+554,4		
							С у м м а		-1461,6			
<i>Расчет 5</i>												
1	32,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,20	+17 094,0	+	8,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,00	+18 270,0	-1176,0	28,0	24,0
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,34	-25 200,0			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,06	-24 108,0	-1092,0		
		NaCl	0,06	+4 443,6			NaCl	0,03	+4 452,0	-8,4		
							С у м м а		-2276,4			

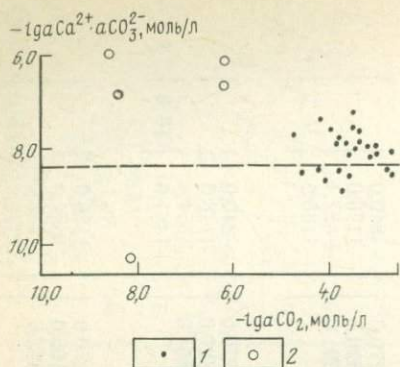


Рис. 32. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCO_2$  для подземных вод промышленной площадки с различным рН: 1 — 6,8—9; 2 — >9

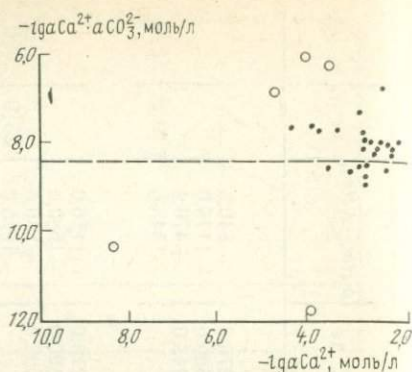


Рис. 33. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для подземных вод промышленной площадки.

Условные обозначения см. рис. 32

ликатным породам (карбонатные пески, известняки, мергели, глины). В целом в четвертичных (насыпные грунты, аллювиальные осадки) и нижнепермских породах верхней части грунтового горизонта (до глубины 35 м) преобладали воды, находившиеся в состоянии насыщения и пересыщения по отношению к кальциту (рис. 32, 33). Все они имели хлоридный натриевый состав.

Не насыщенные по отношению к кальциту воды были распространены значительно меньше. Среди них наряду с хлоридными присутствовали хлоридно-карбонатные, гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-сульфатные натриевые. Растворяющая способность агрессивных вод была невелика: количество кальцита, которое могло в них раствориться, не превышало 6 г/л.

Подземные воды промышленной площадки в зависимости от их химического состава характеризуются равновесием с различными алюмосиликатными порообразующими минералами. Так, хлоридные кальциево-натриевые воды с нейтральной реакцией и низким содержанием кремнекислоты находятся в равновесии с каолинитом (рис. 34, проба 1). Эти воды являются пересыщенными по отношению к кварцу, растворимость которого составляет 6 мг/л, что соответствует  $10^{-3,74}$  молей [22].

Как показано выше, реакции между водами хлоридного натриевого состава и содой в пределах центрального участка промышленной площадки привели к образованию щелочных содовых вод, для которых характерны высокие концентрации ионов натрия, калия, гидрокарбоната и кремнекислоты. Величины рН этих вод также достигают чрезвычайно больших значений. Эти воды являются пересыщенными не только по отношению к кварцу, но и по отношению к аморфному кремнезему (см. рис. 34, пробы 2—9). Аморфный кремнезем растворяется в воде как монокремниевая кислота  $H_4SiO_4$ , которая только в очень щелочных растворах



Рис. 34. График зависимости  $\lg a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$  от  $-\lg a_{\text{SiO}_2}$  для подземных вод промышленной площадки.

1 — номер пробы воды; 2—4 — границы (2 — полей устойчивости минералов, 3 — насыщения кварцем, 4 — насыщения аморфным кремнеземом)

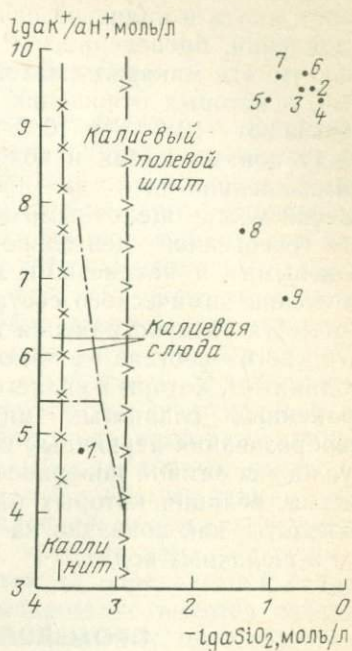


Рис. 35. График зависимости  $\lg a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  от  $-\lg a_{\text{SiO}_2}$  для подземных вод промышленной площадки.

Условные обозначения см. рис. 34

(при  $\text{pH} > 9,5$ ) ионизирует до силикатного иона  $\text{SiO}_2$ . Растворимость аморфного кремнезема при  $25^\circ\text{C}$  близка к  $120$  мг/л (или  $10^{-2,913}$  молей), и равновесие с водой устанавливается в течение нескольких недель.

Соотношения между содержанием кремнекислоты, калия, натрия и  $\text{pH}$  в щелочных водах свидетельствуют, что эти воды находятся в равновесии не только с натриевыми (см. рис. 34, пробы 2—9), но и с калиевыми полевыми шпатами (рис. 35). Это обусловлено тем, что на участке распространения содовых вод происходят реакции между растворенными аморфной кремнекислотой, щелочами и деградированными алюмосиликатами; в результате регенерации каолинита образуются альбит или анальцит, калиевый шпат или калиевая слюда. Как определено, на основании экстраполяции экспериментально установленных соотношений при повышенных температурах и давлениях альбит возникает из щелочных натриевых вод при комнатной температуре, а при несколь-

ко повышенной температуре образуется анальцит. В результате экспериментального изучения гидролиза на реакциях калиевого полевого шпата и калиевой слюды с водой при низких температурах и давлении, проведенного Р. Гаррелсом и П. Ховардом, установлено, что эти минералы находятся в равновесии с водными растворами, в которых отношения активностей ионов калия и водорода превышают  $10^{-9}-10^{-10}$  и  $10^{-7}-10^{-8}$  моль/л. Именно такие соотношения между ионами калия и водорода характерны для щелочных вод промышленной площадки. Следовательно, состояние фазовых равновесий между щелочными водами, сформировавшимися в результате техногенной деятельности, и аутигенными диагенетическими калиевыми и натриевыми алюмосиликатами свидетельствует об изменении химического состава подземных вод и минералов глин. В области распространения природных подземных вод хлоридного натриевого состава алюмосиликатные минералы представлены каолинитом, который является одним из наиболее широко распространенных глинистых минералов, образующихся в результате преобразования первичных калиевых и натриевых полевых шпатов в условиях земной поверхности при взаимодействии с природными водами, реакция которых близка к нейтральной, а активность углекислоты, как показано на рис. 32, на несколько порядков выше, чем в щелочных водах.

## **ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЛОЩАДКА НА II НАДПОЙМЕННОЙ ТЕРРАСЕ р. ВОЛГИ**

### **Природная обстановка**

Территория расположена в умеренном поясе и характеризуется континентальным климатом. Положение района в пределах восточной части Русской равнины и значительная удаленность от Атлантического океана обуславливают континентальность климата. Среднегодовая температура воздуха 4—5 °С. Годовая сумма осадков 400 мм. Максимум выпадения осадков приходится на летний сезон, минимум — на зимний. Значительная часть летних осадков имеет ливневый характер. Зимние осадки выпадают преимущественно в виде снега. Испарение с водной поверхности составляет 800 мм. Саратовское Поволжье находится в степной зоне, огромные пространства степей покрыты травой или распаханы.

Территория исследований располагается на второй надпойменной террасе р. Волги. Мощность аллювиальных отложений достигает 30—40 м. Толща аллювия перекрыта лиманно-озерными хвалынскими осадками, представленными супесями и суглинками с прослоями тонкослоистых глин. Аллювиальная толща сложена песками, супесями с прослоями песчано-гравийных накоплений и линзами глин, в основании ее лежат ачкагыльские глины.

К аллювиальным отложениям приурочен горизонт грунтовых вод, уровень которого располагался на глубинах 12—14 м. Мине-

рализация вод составляла 0,4—0,6 г/л, состав вод сульфатно-гидрокарбонатный натриево-магниевый кальциевый или гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-натриевый.

### **Изменение природной обстановки**

На одном из участков II надпойменной террасы несколько лет назад был построен комбинат для производства химического волокна. Под влиянием работы комбината произошло изменение гидрогеологических условий: на глубине нескольких метров от поверхности земли, там, где в природной обстановке находилась зона аэрации, сформировался подвешенный (типа верховодки) локально распространенный горизонт грунтовых вод (так называемый техногенный водоносный горизонт). Образование этого горизонта привело к развитию процесса подтопления заглубленных частей и приямков производственных зданий и сооружений. Особенностью отраслей химической промышленности является применение больших объемов различных растворов. Так, в технологических процессах на комбинате используется целый ряд водных растворов различного состава, а также горячая (до 90 °С) умягченная вода. Помимо этого на территории промышленной площадки осуществляется производство серной кислоты, которая наряду с сульфатом цинка и сероуглеродом используется на определенной стадии технологического процесса. На промплощадке имеется содовая станция, склады сульфата цинка, поваренной соли, цистерны с каустиком. И щелочные и кислотные промышленные растворы используются в производстве и после отработки из тоннелей и приямков подвалов откачиваются насосами в открытые приемники сточных вод. Обследование коммуникаций, производственных и складских помещений позволило выявить места возможных и существующих утечек производственных растворов с кислотной и щелочной реакцией из растворенесущих коммуникаций, наличие утечек при сливе каустика. Потери растворимых твердых сырьевых материалов (сульфата натрия, хлористого натрия) происходят при разгрузке их насыпным способом. Поверхность территорий у складов производств покрыта белым налетом порошка сульфата натрия. Возможно попадание сульфата натрия и хлористого натрия в грунтовые воды с инфильтрующимися водами атмосферных осадков. Утечки растворов поваренной соли возможны также и из растворных баков, содержащих раствор с концентрацией 280—300 г/л.

### **Химический состав вод техногенного горизонта**

Глубина залегания вод составляла 1,9—4,8 м. Минерализация вод на территории комбината изменялась от 1 до 46 г/л. Распределение вод различной минерализации по площади неравномерное: участки с высокоминерализованной водой сменяются участками распространения слабоминерализованных и пресных вод.

Преобладающими компонентами состава вод являлись хлор, сульфат, натрий. Концентрация хлора изменялась от 0,09 до 26 г/л; сульфата от 0,23 до 16,0 г/л; гидрокарбоната от 0,03 до 2,8; натрия — от 0,04 до 11,73; кальция от 0,05 до 3,4; магния от 0,02 до 1,25 г/л.

Формирование вод техногенного горизонта происходит за счет инфильтрующихся вод атмосферных осадков, утечек технологических растворов из надземных эстакад и подземных коммуникаций.

### **Химический состав вод аллювиального водоносного горизонта**

На площади комбината произошли существенные изменения минерализации и состава вод. Минерализация вод на некоторых участках возросла до 6,8 г/л. Преобладали хлоридно-сульфатные натриевые воды. Концентрации компонентов по площади изменялись в значительных пределах: хлор от 0,02 до 1,73; сульфат от 0,1 до 4,32; гидрокарбонат от 0,06 до 0,9; кальций от 0,02 до 0,6; магний от 0,02 до 0,48; натрий от 0,05 до 0,97 г/л.

Увеличение минерализации и концентрации компонентов в водах аллювиальных отложений во времени по мере введения в строй производственных корпусов, формирование в аллювиальном горизонте сульфатных вод, не свойственных этому горизонту в природных условиях, и площадное совпадение участков развития наиболее минерализованных вод аллювиального и техногенного горизонтов свидетельствуют о наличии связи между этими водоносными горизонтами в пределах района исследований.

Характерной особенностью состава вод техногенного грунтового горизонта является высокое содержание ионов сульфата.

Выполненные по номограмме В. П. Зверева определения дефицита насыщенности подземных вод сульфатом кальция показали, что относительно мало минерализованные воды (2—4,3 г/л) оказались не насыщенными по отношению к сульфату кальция: дефицит насыщения этих проб воды составил 797—1462 мг/л  $\text{CaSO}_4$ . Проба воды с минерализацией 5,12 г/л оказалась насыщенной сульфатом кальция (дефицит насыщения=0). Преобладающими оказались пересыщенные сульфатом кальция воды, дефицит насыщения которых характеризуется отрицательными величинами, изменяющимися от 149 до 867 мг/л  $\text{CaSO}_4$ . Минерализация этих вод составляла 7—10 г/л.

## **ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ АРТЕЗИАНСКИЙ БАССЕЙН (Павлодарское Прииртышье)**

### **Природная обстановка**

Район исследований находится в области резко континентального климата, характеризующегося холодной малоснежной зимой, жарким и сухим летом, резкими колебаниями температуры, чередованием засушливых и более влажных лет, малым годовым ко-

личеством атмосферных осадков с максимумом в летние месяцы. Средняя температура января минус 14—16 °С, средняя июля — 22,5 °С.

Поверхность территории равнинная, слабо расчлененная речными долинами, озерными и соровыми понижениями и полого снижающаяся в северном направлении. Уклоны ее не превышают 0,001—0,02.

По устройству поверхности площадь района может быть подразделена на три вида: равнину краевой части Казахского нагорья; озерно-аллювиальную равнину; водораздельную равнину южной окраины Западно-Сибирской низменности [35].

На юге района протягивается равнина краевой части Казахского нагорья; поверхность ее неглубоко расчленена пологими долинообразными понижениями урочищ Итмурун, Кумдыкак и долинами рек Шидерты и Оленты.

В центральной части района развита озерно-аллювиальная равнина с многочисленными понижениями, занятыми сорами и озерами, часто разделенными невысокими водоразделами. Озерные котловины имеют продолговатую, реже округлую, форму, днища их плоские, часто сухие, покрыты выцветами солей. Ориентировка озерных котловин северо-западная, строение склонов их асимметричное; западные склоны имеют прямые, однообразные очертания и характеризуются значительной крутизной; восточные — пологие, изрезаны многочисленными заливами. Наиболее крупным является оз. Жалаулы, глубина его, по данным Д. Н. Фиалкова, на западе достигает 3,2 м, на востоке — 0,84 м. На севере протягивается низменная равнина Ишим-Иртышского междуречья со множеством озер, мелких котловин и западин.

Современная гидрографическая сеть на юге представлена нижними течениями рек Шидерты и Оленты, в центральной части — р. Карасу, впадающей в соединенную протоками систему озер, заканчивающуюся оз. Жалаулы. Реки Шидерты и Оленты берут начало в пределах Казахской складчатой страны, направление их северо-восточное. В нижней части течения русло р. Шидерты разветвляется на многочисленные рукава, которые теряются в обширных понижениях. Река Оленты впадает в оз. Аулиеколь, которое протоками соединяется с озерами Басайгыр, Басентин, Омирдах и др.

Исследованная территория характеризуется двухъярусным геологическим строением. Нижний структурный ярус сложен сильно дислоцированными породами палеозоя, которые на юге выходят на дневную поверхность (область развития Казахского нагорья). В северной части он перекрыт мезо-кайнозойскими отложениями верхнего структурного яруса; глубина погружения нижнего яруса превышает 1000 м. Казахское нагорье в течение мезо-кайнозоя являлось областью сноса обломочного материала, который отлагался в пределах находившихся севернее низменных пространств.

Положение исследованного района вблизи Казахской складчатой страны определило условия залегания отдельных горизонтов

кайнозойских отложений. На севере района все свиты погружаются на значительную глубину и вскрываются скважинами на глубинах 30—50 м под отложениями павлодарской свиты, которая перекрывает их сплошным чехлом. Литологические составы свит здесь весьма схожи, четкие границы между осадками разных свит отсутствуют.

Обнажающиеся в долине р. Оленты породы протерозой-палеозойского фундамента представлены выветрелыми метаморфизованными диабазами, порфиритами, туфами, альбитофирами, вулканическими брекчиями, песчаниками, терригенными осадками флишевого типа. Разрез мела (славгородская и киянлинская свиты) выражен в песчано-глинистой фации. Это глины, пески, алевролиты, алевроиты, песчаники, пески. Южная граница распространения меловых пород проходит близ урочища Итмурун и севернее пос. Каражар.

В северной части района на глинах мела с размывом лежит толща опок, опоковидных глин, кварц-глауконитовых песков, песчаников и кремнистых аргиллитов тасаранской свиты полеогена (средний эоцен) морского генезиса. Мощность осадков этой свиты на севере и северо-востоке района достигает 25—30 м. Саксаульская свита представлена в основном сливными кварцитовидными песчаниками, алевролитами, реже глинами. Эти отложения обнажаются в южной части района. Более молодые слои морского генезиса относятся к чеганской свите, представленной двумя разновидностями: глинистой и песчаной. В пределах всей площади распространены плотные, жирные, пластичные, листоватые зеленые глины, содержащие прослойки и караваеобразные стяжения желтовато-серых мергелей и сидеритов, включения пирита. В верхней части разреза встречаются ярозит и мелкокристаллический гипс. Глины обнажаются у оз. Шелаксор и в долине р. Оленты. Вторая фациальная разновидность представлена переслаиванием алевролитовых и песчаных глин с алевролитом и мелкозернистым песком, с лигнитом, отпечатками листьев, ходами червей. Это, по-видимому, отложения дельтовых лагун и лиманов, образовавшихся путем возникновения песчаных перешейков-кос, отгораживавших участки моря. Кровля отложений чеганской свиты неровная, понижения ее выполнены континентальными осадками кутанбулакской свиты среднеолигоценного возраста, представленными осадками озерной дельты. Это плохо сортированные пески с гравием и редкой мелкой галькой, глинистые алевроиты, песчаные глины, прослойки оолитовых песчаников, которые повсеместно распространены в северной части района. На кутанбулакской и чеганской свитах залегают континентальные отложения чиликтинской свиты, в виде полосы вытянутые в северной части района и являющиеся осадками крупного озерного бассейна, в котором происходило накопление глинистых алевролитов, песков, шоколадных глин, гравия. Мощность достигает 20—40 м. Верхняя часть разреза олигоцена заканчивается континентальными не выдержанными по простиранию осадками чаграйской свиты, представленными гравийно-галечными

отложениями, жирными каолиновыми глинами, песками мощностью 10—20 м.

Отложения неогена представлены аральской и павлодарской свитами. Глины аральской свиты серо-зеленого цвета, жирные, с прослоями мергелей, друзами и кристаллами гипса. Кровля ее неровная, размытая. Выше лежат алевритистые глины, пески, алевриты павлодарской свиты.

Четвертичные песчано-глинистые известковые осадки распространены почти повсеместно, а мощность их изменяется от 2 до 20 м. Нерасчлененные отложения нижнего и среднего отделов (краснокутская свита) представлены глинами, алевролитами, разнотернистыми песками, местами с гравийными прослойками и линзами супесей и глин. Они отлагались в озерах, в руслах медленно текущих по равнине водных потоков и в разные периоды времени образовавшихся разливы и застойные водоемы. Вышележащие однородные суглинки с подчиненными прослойками и линзами супесей и песков имеют проблематичный генезис.

Самое высокое положение на речных и озерных водоразделах занимает выделенная Н. В. Пятаковой сладководская свита, представляющая отложения древних аккумулятивных равнин и выраженная серыми суглинками и глинами. Увеличение содержания крупных фракций и примеси гравийно-галечникового материала в основании толщи, вероятно, связано частично с привнесом этого обломочного материала из размываемых отложений чиликтинской и чаграйской свит палеогена. Мощность озерно-аллювиальных осадков варьирует от 1 до 20 м. Направление стока древней долины проходило с востока на запад и северо-запад. Это был широкий рукав крупной водной системы с русловыми и озерными фациями. Нерасчлененные верхнего и среднего отдела четвертичной системы элювиально-делювиальные и эолово-делювиальные отложения перекрывают образования водораздельной равнины и озерно-аллювиальные отложения террасы древней долины среднечетвертичного возраста. Они представлены загипсованными суглинками, супесями, песком, гравием и гипсом. Мощность этих отложений изменяется в пределах от 0,5 до 7,5 м [8].

К верхнему отделу четвертичного периода относятся образования озерно-аллювиальных отложений Табалгасорской равнины, поверхность которой осложнена системой озер, вытянутых в северо-западном направлении параллельно друг другу. Эти отложения прорезают осадки террасы древней долины; местами они прислоняются к ним, а местами залегают ниже цоколя отложений древней долины, располагаясь в ее размытой центральной части на эрозивной поверхности павлодарской и аральской свит, а иногда на породах чаграйской свиты. Отложения этого возраста представлены кварцевыми разнотернистыми песками с включением гравия и мелкой гальки, а также суглинками, супесями с гнездами песка, гравия и песчаными прослоями. Мощность их не превышает 17 м. Генезис аллювиально-озерный. Видимо, воды потоков, стекавших с Казахского нагорья и устремившихся к оз. Жалаулы, которое су-

ществовало с раннечетвертичного времени, заполнили эту котловину, расширили ее и, размыв рыхлые аллювиальные отложения центральной части древней долины, устремились к востоку, в сторону долины Иртыша. Отложения Табалгасорской равнины заходят на северный борт котловины оз. Жалаулы и слагают его II высокую незаливаемую террасу.

К нерасчлененным отложениям верхнего отдела четвертичного периода относятся: аллювиальные отложения вторых надпойменных террас рек Шидерты и Карасу. Базисом эрозии их было оз. Жалаулы. Аллювиальные осадки этих рек залегают на размывтой поверхности чаграйской, чиликтинской и чеганской свит палеогена и представлены песками кварцевыми, разно-, средне- и мелкозернистыми, с прослоями и линзами гравия и гальки кремнекварцевого состава с примесью яшм. Мощность аллювиальных отложений изменяется от 2 до 12 м. Эти осадки прорезают отложения древних аккумулятивных равнин. Вода, протекавшая по долине р. Карасу, образовала у оз. Жалаулы обширный бассейн.

Таким образом, отложения вторые надпойменных террас рек Шидерты и Карасу, а также отложения высокой террасы оз. Жалаулы и Табалгасорской равнины одновозрастны, генетически связаны и соответствуют второй надпойменной террасе р. Иртыша. Впоследствии связь между долинами малых рек и долиной р. Иртыша была нарушена и базисом эрозии малых рек стало только оз. Жалаулы, к уровню которого и были приурочены первые террасы рек Карасу, Шидерты и Оленты. Отложения Табалгасорской равнины и высокие незаливаемые террасы оз. Жалаулы переходят друг в друга и являются одновозрастными.

Формирование древней речной сети связывается со второй половиной среднего плейстоцена. Эта долина окаймляла Казахское нагорье, проходила вдоль края возвышенной водораздельной равнины и включала в своей центральной части глубокую озерную впадину Жалаулы. Постепенное сокращение этого среднеплейстоценового бассейна и отступление береговой линии к западу, в сторону оз. Жалаулы, видимо, ознаменовалось заложением прибрежных углублений, которые впоследствии развились в замкнутые озерные котловины.

Континентальные отложения, образование которых происходило в период от среднего олигоцена до четвертичного времени, имеют гидрослюдистый и гидрослюдисто-каолинитовый состав, а пески представлены кварц-полевошпатовыми разностями [9].

В гидрогеологическом отношении исследованная территория располагается в южной части Западно-Сибирского артезианского бассейна. Этот обширный открытый на север бассейн с запада ограничен Уральскими горами, с юга — Казахским мелкосопочником, а с востока — горными поднятиями Алтая и Салаира.

На территории южной части бассейна в отложениях мезо-кайнозоя выделяются следующие водоносные комплексы: четвертичных отложений; песчаных отложений неогена; песков и алевролитов континентального и морского олигоцена; песков, алевролитов и пес-

чаников мела; трещиноватой зоны пород протерозоя — нижнего палеозоя.

Четвертичные отложения широко распространены на исследованной территории, имеют различный генезис и разнообразный литологический состав. Для них характерно непостоянство мощности как по площади, так и в вертикальном разрезе. Грунтовые воды приурочены к верхней части рыхлых осадков, характеризующихся различным литологическим составом и различной водопроницаемостью. В основании горизонта грунтовых вод почти повсеместно залегают глины павлодарской и аральской свит неогена. В пределах озерных впадин Жалаулы и Шолаксор и долин рек Оленты, Карасу и Шидерты водоупором являются глины чеганской свиты или глинистые прослои континентального олигоцена. Таким образом, грунтовые воды приурочены в основном к четвертичным — палеогеновым отложениям, которые образуют первый от поверхности земли единый грунтовый горизонт.

Для грунтовых вод района характерна незначительная мощность водоносных четвертичных отложений, обычно не превышающая 5—10 м, небольшая глубина их залегания, обычно измеряемая несколькими метрами и не превышающая 15—20 м. Сплошным распространением характеризуются воды аллювиальных четвертичных осложнений и песчаных осадков олигоцена. К четвертичным покровным и аллювиально-озерным отложениям и осадкам павлодарской свиты неогена приурочены воды спорадического распространения. Эти воды приурочены также к песчаным линзам, залегающим среди глинистых отложений в пониженных участках рельефа. Водовмещающими являются прослои и линзы песков, супеси, суглинки.

Отложения чаграйской свиты олигоцена являются первым от поверхности водоносным горизонтом на юге района, в пределах краевой части Казахского нагорья. К северу они погружаются и местами становятся напорными. В основании водопроницаемых песков лежат глины этого возраста, а также глины чиликтинской и чеганской свит. В чиликтинской свите вода заключена в песках, галечниках, глинистых алевролитах, подстилаемых глинами чиликтинской и чеганской свит. Воды грунтовые и напорные. Водоносные горизонты чаграйской, чиликтинской свит и четвертичных отложений гидравлически связаны. Среди осадков чеганской свиты водоносными являются прослои тонкозернистых кварцевых песков в глинах этой же свиты, являющихся региональным слабопроницаемым горизонтом, лежащим в основании водоносных кайнозойских пород. Воды чеганской свиты имеют свободную поверхность или обладают напором. На участках примыкания водопроницаемых слоев чеганской свиты к породам кристаллического фундамента возможно подпитывание за счет вод трещиноватой зоны пород протерозоя и нижнего палеозоя.

Водоносный горизонт в породах мела в пределах южной части района залегает на глубинах, не превышающих 15—20 м, и включает в основном воды со свободной поверхностью. На севере

воды этого горизонта вскрыты на глубинах 340—365 м и являются самоизливающимися. Водоносны глинистые пески.

Выветрелые породы протерозоя и нижнего палеозоя содержат трещинные воды, которые на юге выходят на поверхность, образуя источники и мочажины.

### **Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в природной обстановке**

В пределах района распространены подземные воды различной минерализации и химического состава. Среди грунтовых вод наряду с пресными имеются солоноватые и соленые воды. Наиболее широко распространены хлоридно-сульфатные магниево-натриевые воды, но имеются и хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые, гидрокарбонатные натриевые и сульфатные натриевые. При этом часто к слабо выраженному понижению рельефа бывают приурочены пресные или слабоминерализованные грунтовые воды, основным источником формирования которых являются атмосферные осадки. В анионном составе таких вод значительная доля приходится на гидрокарбонат, концентрация которого может быть значительно выше, чем других анионов. Из катионов в таких водах преобладают натрий и кальций. К водораздельным участкам обычно бывают приурочены солоноватые и соленые воды, минерализация которых достигает 30—60 г/л. Такие высокоминерализованные воды имеют сульфатно-хлоридный магниево-натриевый или натриевый состав.

С грунтовыми водами тесно связаны поверхностные воды. Воды озер имеют различную минерализацию, изменяющуюся от 0,3 до 325 г/л. Состав этих вод хлоридно-гидрокарбонатный кальциевый и хлоридный натриевый.

Воды четвертичных отложений характеризуются различным состоянием равновесия по отношению к кальциту (рис. 36, 37). Доминируют насыщенные и пересыщенные воды. Всего несколько проб воды оказались ненасыщенными, но и они близки к состоянию равновесия. При оценке степени насыщения вод гипсом выявлено, что подавляющее большинство грунтовых вод являются ненасыщенными. Близкими к равновесию были единичные наиболее минерализованные воды, залегающие в озерно-аллювиальных суглинках на глубине 1—2,5 м от поверхности земли. Для этих вод характерны высокие активности ионов кальция и сульфата и очень низкие значения активности иона карбоната. По-видимому, это обусловлено высоким испарением неглубоко залегающих грунтовых вод и очень незначительной величиной питания грунтовых вод за счет атмосферных осадков. Справедливость такого вывода подтверждается состоянием равновесия между алюмосиликатными минералами и грунтовыми и поверхностными водами (рис. 38). Все точки на графике располагаются в поле каолинита, но в правой половине его, что соответствует низким значениям  $\lg aK^+/aH^+$ . Соотношения активностей ионов калия и водорода в грунтовых во-

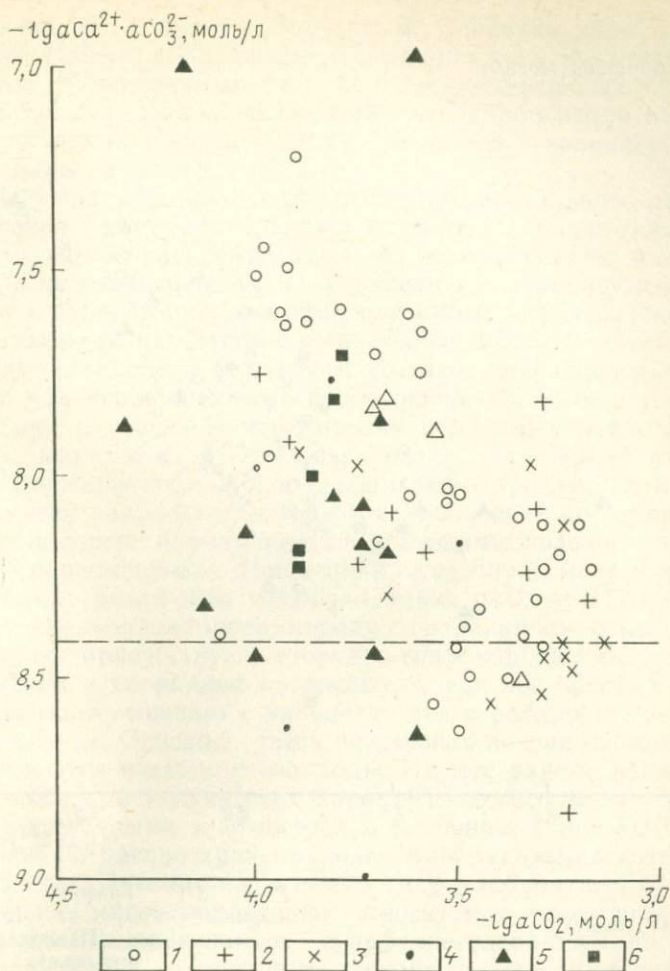


Рис. 36. График зависимости  $-lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-lg aCO_2$  для подземных вод, приуроченных к различным отложениям (Павлодарское Прииртышье). Отложения: 1 — четвертичные; 2 — неогеновые (павлодарская свита); 3—4 — палеогеновые (3 — континентальные, 4 — морские); 5 — меловые; 6 — нижнего палеозоя и протерозоя

дах четвертичных отложений и в поверхностных соленых и рассольных водах озер близки. При этом воды озер Жалаулы и Табалгасор оказались близкими к равновесию с микроклином, что свидетельствует о слабом преобразовании состава пород и отсутствии агрессивных вод, обусловленными высоким испарением.

Подземные воды павлодарской свиты являются значительно менее минерализованными по сравнению с грунтовыми водами четвертичных отложений. Минерализация вод павлодарской свиты колеблется от 0,6 до 5 г/л. Пресные воды являются гидрокарбонатными натриевыми, более минерализованные относятся к хлоридно-

$-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$ , моль/л

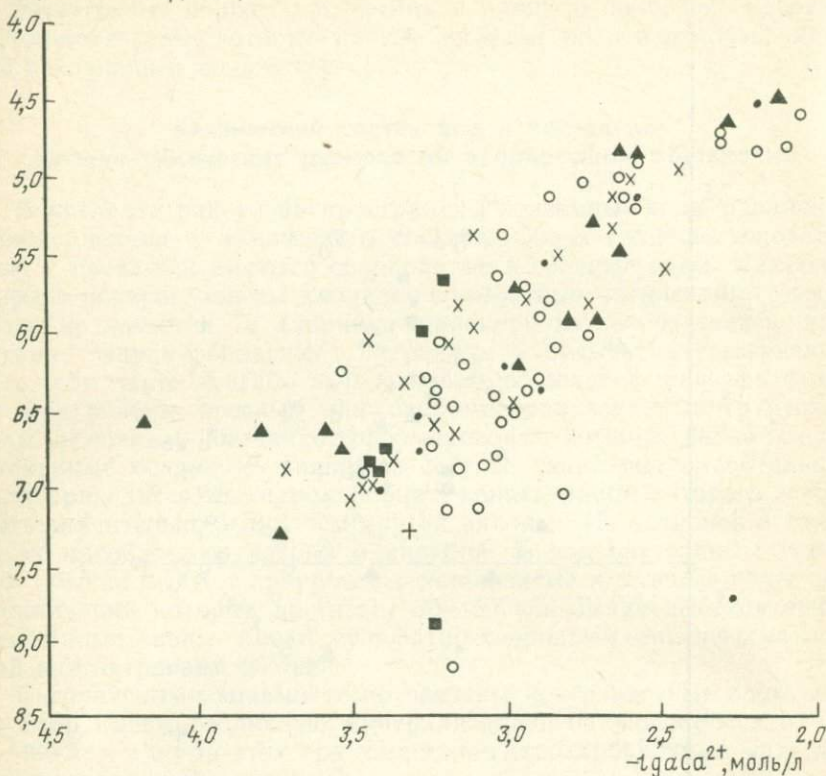


Рис. 37. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для подземных вод (Павлодарское Прииртышье).

Условные обозначения см. рис. 36

$\lg aNa^+/aH^+$ , моль/л

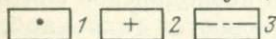
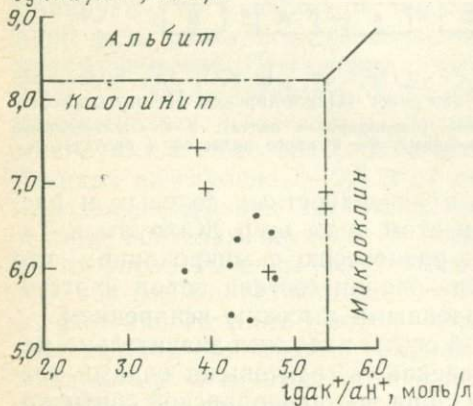


Рис. 38. График зависимости  $\lg aNa^+/aH^+$  от  $\lg aK^+/aH^+$  для вод (Павлодарское Прииртышье):

1 — грунтовых; 2 — поверхностных; 3 — граница полей устойчивости минералов

сульфатным и хлоридным натриевым. Основная часть вод этой свиты является пересыщенными по отношению к кальциту, но величина их пересыщения меньше, чем вод четвертичных отложений (см. рис. 36, 37). Наиболее пресная гидрокарбонатная натриевая вода оказалась не насыщенной по отношению к кальциту. Все воды не насыщены гипсом.

Среди подземных вод отложений континентального палеогена чиликтинской свиты преобладают пресные хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды, которые относятся к не насыщенным и перенасыщенным по отношению к кальциту и не насыщенными к гипсу. Минерализация подземных вод чаграйской свиты континентального палеогена изменяется от 2,5 до 16 г/л. Преобладают воды хлоридного натриевого состава, являющиеся не насыщенными или пересыщенными по отношению к кальциту и не насыщенными к гипсу. Минерализация подземных вод отложений морского палеогена (чеганская свита) изменяется от 0,2 до 56,5 г/л. Доминируют хлоридные магниевые натриевые воды, характеризующиеся различным состоянием равновесий по отношению к кальциту и гипсу: наряду с ненасыщенными водами есть насыщенные и пересыщенные. Подземные воды пород мела в пределах района имеют различную минерализацию: от 0,5 до 24,5 г/л. Состав вод также очень непостоянен: наряду с гидрокарбонатными натриевыми водами присутствуют хлоридно-гидрокарбонатные, сульфатно-хлоридные и хлоридные натриевые. Среди вод преобладают насыщенные по отношению к кальциту; менее распространены ненасыщенные воды. Основная часть подземных вод не насыщена гипсом, но имеются и насыщенные воды. На юге района воды трещиноватой зоны кристаллических пород Казахского мелкосопочника являются щелочными и относятся в основном к пресным; значительно меньше распространены воды, минерализация которых достигает 3,6 г/л. Пресные воды имеют гидрокарбонатный натриевый состав, более минерализованные относятся к хлоридно-сульфатным магниевым натриевым и сульфатно-хлоридным натриевым. В северной части территории напорные щелочные воды мела вскрыты на глубинах 365—543 м. Минерализация их 1,3—7,6 г/л, состав гидрокарбонатный натриевый и хлоридный натриевый. Все воды пересыщены по отношению к кальциту и не насыщены гипсом.

Сопоставление условий, глубины залегания и литологического состава водоносных пород с минерализацией, химическим составом и состояниями физико-химических равновесий вод с некоторыми породообразующими минералами показало, что наиболее минерализованными, насыщенными и пересыщенными по отношению к кальциту и гипсу водами являются воды первого от поверхности земли горизонта грунтовых вод четвертичных отложений. Небольшие скопления пресных грунтовых вод приурочены к пониженным участкам рельефа, в пределах которых формируется промывной тип режима, способствующий растворению солей из пород и их удалению водами атмосферного происхождения.

Более минерализованными являются воды на участках подтока соленых вод из морских отложений, который происходит в прибрежных частях или днищах озерных котловин и долин рек. Значительные запасы вод в речных долинах приурочены к участкам развития древних долин. Качество вод на этих участках зависит от литологического состава отложений, выполняющих древние долины, засоления за счет выщелачивания солей из морских осадков кайнозоя и подтока вод атмосферного происхождения. Формирование грунтовых вод происходит под влиянием инфильтрации атмосферных осадков и поверхностных вод в пределах водосборного бассейна речной долины и подтока вод регионального подземного стока. Установлено, что наиболее эффективным является просачивание зимне-весенних атмосферных осадков, а поглощение поверхностного стока происходит наиболее интенсивно на участках максимального расширения долин. Короткие и часто малозаметные в рельефе долинообразные понижения и речные долины заключают пресные и слабосоленоватые грунтовые воды. Долины, площадь водосбора которых составляет 10—12 км<sup>2</sup>, содержат грунтовый поток с расходом до 3 л/с даже в наиболее засушливые месяцы (август, сентябрь). Расход грунтовых вод зависит от испарения и подземного стока. На участках неглубокого залегания (до 1—2 м) грунтовых вод испарение их через почву и путем транспирации составляет не менее 2/3 от годового питания, а доля регионального подземного стока, по данным К. И. Сычева, очень незначительна. Качество грунтовых вод определяют особенности микрорельефа местности, условий залегания, литологического состава и засоленности пород, обуславливающих сочетание различных видов пополнения и расхода грунтовых вод.

### **Изменение природной обстановки**

На прилегающей к реке площади был расположен небольшой населенный пункт с одно- и двухэтажными домами. Впоследствии поселок разросся и превратился в город. С 1950—1960 гг. в пределах городской территории и за ее пределами проводились работы по реконструкции и строительству, в процессе которых осуществлялись планировка поверхности земли, прокладка подземных коммуникаций (водопровод, теплотрасса, канализационная система), строительство много- и одноэтажных жилых и служебно-административных зданий. К настоящему времени площадь города, в пределах которой проведена водопроводная сеть для питьевого и хозяйственного водоснабжения, примерно в два раза больше, чем территория, обеспеченная канализационным сбором и удалением хозяйственно-бытовых сточных вод. В связи с этим в жилых районах одноэтажной застройки, где отсутствует канализационная система, для складирования и захоронения хозяйственно-бытовых отходов устроены многочисленные асептики, как правило, не имеющие водонепроницаемых покрытий. В районах одноэтажной застройки большие объемы вод из водопроводных сетей использу-

ются для полива растений в садах и огородах. В секторе размещения многоэтажных зданий поливаются газоны и парки. На территории города установлено повышение уровня грунтовых вод, сопровождающееся развитием процесса подтопления. Горизонт грунтовых вод приурочен к четвертичным аллювиальным осадкам и отложениям павлодарской свиты неогена. Водоносными являются прослойки и линзы разнородных кварц-полевошпатовых песков, суглинков и супесей. В песках отмечается наличие гравия и гальки. На отдельных участках обводнены насыпные грунты песчано-глинистого состава, выполняющие пониженные формы рельефа. В основании грунтового горизонта лежат глины павлодарской свиты. Глубина зеркала грунтовых вод в пределах городской территории изменяется от 0,7 до 7,2 м.

### **Химический состав грунтовых вод и состояние физико-химических равновесий с некоторыми минералами**

Минерализация грунтовых вод значительно изменяется по площади города: наряду с ультрапресными (менее 0,5 г/л) водами имеются пресные и более минерализованные (7,2 г/л) воды (рис. 39). Температура также значительно варьирует от 7,5 до 30 °С. Состав вод очень непостоянен: от гидрокарбонатных натриевых или магниевых-кальциевых до сульфатных натриевых и хлоридных натриево-магниевых. Помимо этого установлены карбонатно-гидрокарбонатно-натриевые и гидрокарбонатно-нитратные кальциево-магниевые. Значения рН также очень изменчивы и составляют от 6,65 до 9,86.

Сопоставление минерализации, температуры и состава вод грунтового горизонта с геоморфологическими элементами, геологическим разрезом и характером хозяйственного использования территории позволило выявить закономерности их изменений по площади района. Установлена приуроченность ультрапресных сульфатно-гидрокарбонатных вод к насыпным грунтам, выполняющим ранее существовавшее долинообразное понижение, располагавшееся в середине северной части района. На остальной территории значительную, подавляющую по величине площадь занимают пресные воды разнообразного состава. Более минерализованные развиты на небольших участках в северо-западной, центральной и восточной частях территории. Для некоторых вод города характерно присутствие нитратов, концентрация которых достигала 600 мг/л. На основании сопоставления минерализации, концентраций компонентов состава и температуры в пределах жилой городской территории выделены четыре группы вод, в особенностях состава и температуры которых нашли отражение природные и искусственные факторы и источники формирования грунтовых вод.

В центре района и на его востоке имеются участки с наиболее минерализованными, солоноватыми водами (см. рис. 39). К этим же участкам приурочен наиболее глинистый состав пород павлодарской свиты. Так, скв. 36, оборудованная для режимных

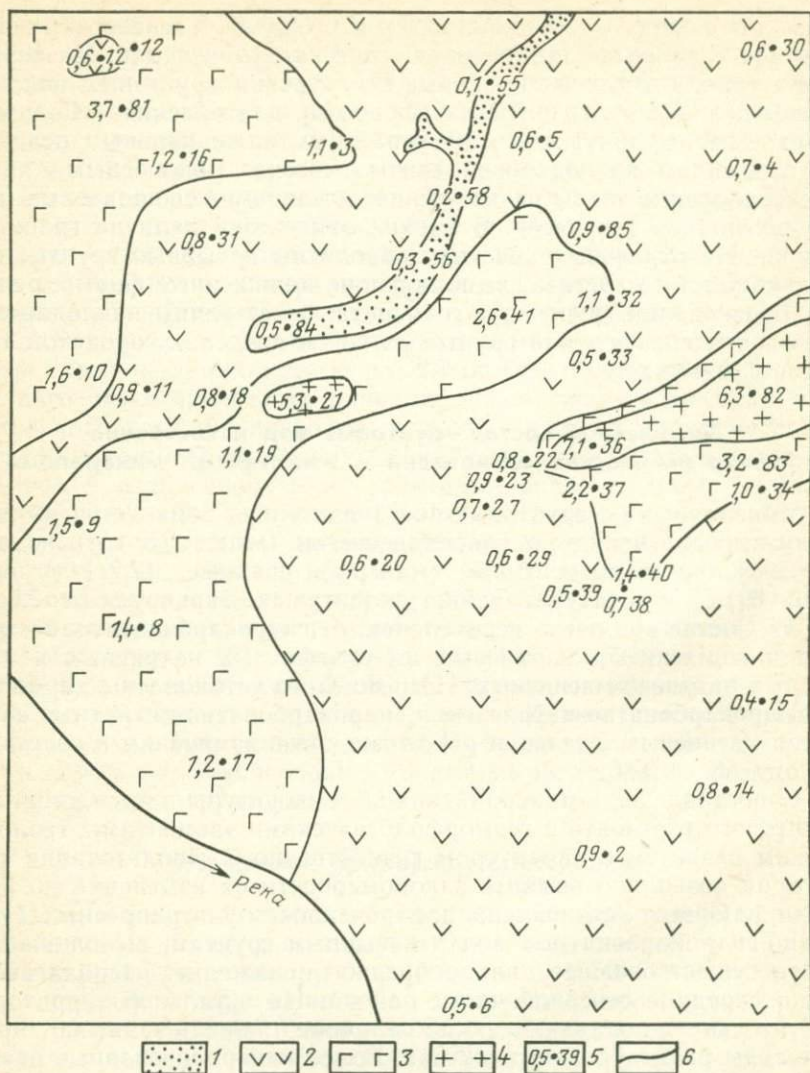


Рис. 39. Схематическая карта минерализации грунтовых вод района селитебной городской застройки города (Павлодарское Прииртышье).

1 — от 0,1 до 0,5; 2 — от 0,5 до 1; 3 — от 1 до 5; 4 — от 5 до 10 г/л; 5 — скважина (справа — номер, слева — минерализация воды в г/л); 6 — граница между водами с различной минерализацией

наблюдений за верхней частью водоносного горизонта, от поверхности земли до глубины 5 м прошла толщу плотной вязкой неслоистой загипсованной глины. Наличие такой же глины отмечено и в нижней части разрезов, вскрытых скв. 41 и 37. Для вод из этих скважин характерна наиболее высокая минерализация и преобладание в составе сульфатов (табл. 59). Среди солоноватых вод до-  
162

Химический состав соленоватых грунтовых вод

Тип воды	Температура, °С	Содержание нитратов, мг/л	Минерализация, г/л	Число проб	Номера скважин
Сульфатный натриевый	9,0—13,0	0—4 600	1,1—2,2 7,46	3	35, 37, 21
Хлоридно-сульфатный натриево-кальциево-магниевый	9,0	0	2,65	1	41
Сульфатно-хлоридный натриевый	12,0	4	7,08	1	36
Хлоридный магниевонатриевый	9,2	0	1,42	1	40

минируют воды, снижение концентраций компонентов в которых может быть записано в виде:  $\text{SO}_4 \cong \text{Cl} > \text{Na} \cong \text{HCO}_3 > \text{Mg} \cong \text{Ca}$ . В целом для этой группы грунтовых вод характерно отсутствие или низкое содержание нитратов. Только в воде скв. 21 отмечена высокая концентрация этого компонента.

Последнее свидетельствует о загрязнении вод за счет хозяйственно-бытовых отходов на участке одноэтажной застройки территории, где расположена скв. 21. В пределах многоэтажной застройки отмечено тепловое воздействие на воды скв. 36 и 37, приведшее к повышению температуры. Основная часть вод является не насыщенной по отношению к кальциту (рис. 40). Все воды не насыщены гипсом, но воды из скв. 36, 41 наиболее близки к равновесию с этим минералом (рис. 41).

На остальной территории распространены воды, по минерализации и составу существенно отличающиеся от ранее охарактеризованных вод. Эти воды формировались под воздействием различных искусственных факторов, что нашло отражение в особенностях их состава и свойств. Так, на северо-западе и в центральной части района выделены участки, где воды имеют повышенную температуру (рис. 42). Преобладающими компонентами состава вод являются гидрокарбонат, натрий (табл. 60).

В основном доминируют воды, последовательность снижения концентраций компонентов в которых может быть записана в виде ряда:  $\text{HCO}_3 > \text{Na} \cong \text{SO}_4 \cong \text{Cl} > \text{Ca} > \text{Mg}$ . В ряде проб отмечено высокое содержание карбоната. Значения рН по площади колеблются от 7,3 до 9,7. Температура непостоянна и незакономерно изменяется не только по площади, но и во времени: так, в скв. 1 в 1980 г. вода на глубине 14 м имела температуру 24 °С, а в 1983 г.— 16,5 °С; минерализация воды за это время изменилась от 0,37 до 0,57 г/л.

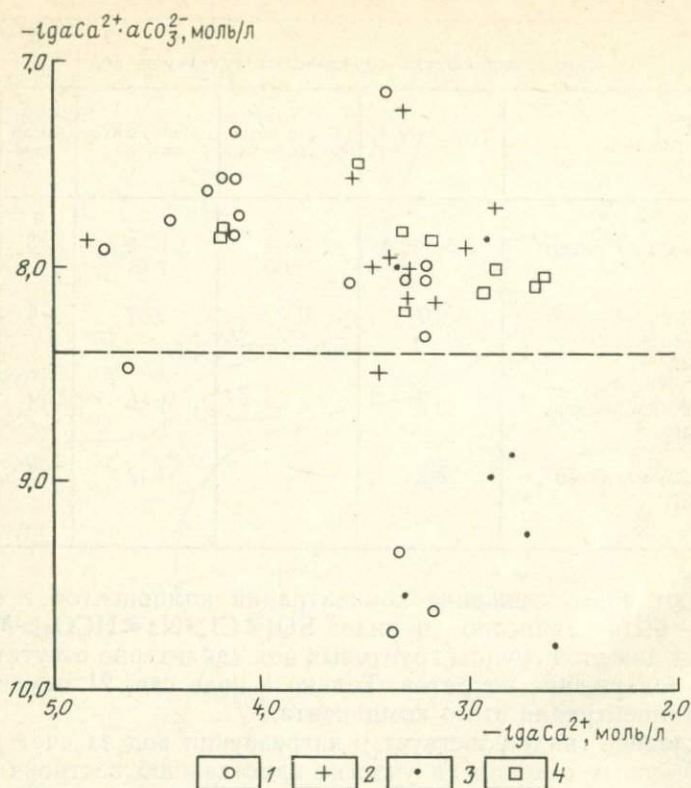


Рис. 40. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для грунтовых вод селитренного массива одного из городов (Павлодарское Прииртышье). 1 — повышенной минерализации (1—10 г/л); 2 — с температурой  $>10^\circ C$ ; 3 — опресненных (0,1—1 г/л); 4 — загрязненных

Как правило, водам с повышенной температурой свойственна и наиболее высокая концентрация кремнекислоты, достигающая 28—30 мг/л. Содержание хлора колеблется от 21 до 130, сульфата от 16 до 153 мг/л, нитраты отсутствуют или имеют невысокую концентрацию. Распространение вод с повышенной температурой приурочено к районам многоэтажной застройки, где существует теплофикационная сеть (см. рис. 42). Практически все воды этой группы являются пересыщенными по отношению к кальциту (см. рис. 40) и обладают более высокой агрессивной способностью к гипсу по сравнению с водами, близкими по составу к природным (см. рис. 41).

Второй группе пресных вод, распространенных в основном в северо-восточной части района, свойственна невысокая температура и некоторые особенности состава (табл. 61).

Наименее минерализованные воды приурочены к засыпанному долинообразному понижению в центре северной части района (см.

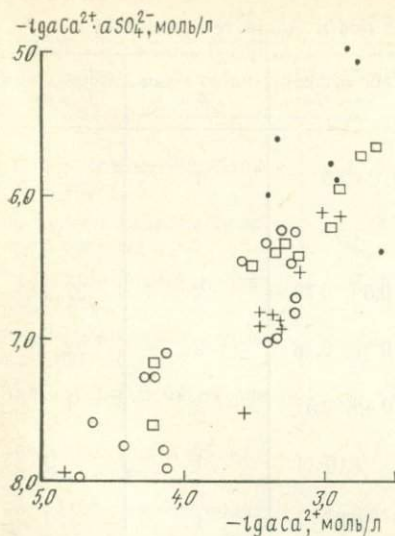


Рис. 41. График зависимости  $-\lg aCa^{2+} \cdot aSO_4^{2-}$  от  $-\lg aCa^{2+}$  для грунтовых вод селитебного массива одного из городов (Павлодарское Прииртышье).

Условные обозначения см. рис. 40

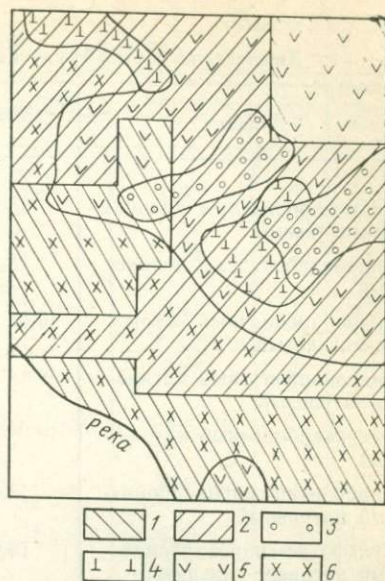


Рис. 42. Схематическая карта типов застройки (1, 2) и районирования селитебной территории одного из городов (Павлодарское Прииртышье) по особенностям состава и состояния грунтовых вод (3-6)

1 — одноэтажные здания; 2 — многоэтажные здания; воды: 3 — с повышенной минерализацией (1-10 г/л); 4 — с температурой  $>10^\circ C$ ; 5 — опресненные (0,1-1 г/л); 6 — загрязненные

рис. 39). В целом в водах этой группы преобладают гидрокарбонат и натрий. Порядок снижения концентраций компонентов близок к составу вод с повышенной температурой и может быть записан в виде  $HCO_3 > Na \cong SO_4 > Cl > Mg > Ca$  или  $Na > HCO_3 > SO_4 \cong CO_3 > Cl > Mg \cong Ca$ . Величины pH варьировали от 6,94 до 9,86. Содержание хлора (16—147 мг/л) и сульфата (28—256 мг/л) в водах этой группы выше, чем в водах с повышенной температурой; а концентрация кремнезема (0—28 мг/л) соответственно ниже. Почти все воды этой группы пересыщены по отношению к кальциу. Исключение составляют ультрапресные воды, которые обладают высокой агрессивностью (см. рис. 40). Все воды агрессивны к гипсу, и степень их состояния неравновесности с этим минералом примерно такая же, как и у вод с повышенной температурой (см. рис. 41). Формирование этих вод происходило под влиянием значительного поступления в водоносный горизонт вод из водопроводной сети в результате полива растений и утечек воды.

Третья группа грунтовых пресных вод распространена в основном в юго-западной части района. В основу ее выделения было

## Химический состав грунтовых вод с повышенной температурой

Тип воды	Температура, °С	Минерализация, г/л	Число анализов	Номера скважин
Гидрокарбонатный кальциево-магниевый	15,0	0,89	1	23
Гидрокарбонатный магниевый	15,5	1,18	1	12
Гидрокарбонатный натриево-магниевый	10,0; 16,5	0,59; 0,70	2	27, 28
Гидрокарбонатный магниевонатриевый	9,5; 11,5	0,52; 0,78	2	22, 29
Гидрокарбонатный натриевый	16,5; 19	0,49; 0,57	2	1, 39
Карбонатно-гидрокарбонатный натриевый	13,4	1,07	1	3
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциево-магниевый	13,0	0,87	1	26
Хлоридно-гидрокарбонатный магниевонатриевый	12,0	0,71	1	24
Карбонатно-сульфатный натриевый	13,2	0,50	1	33

положено содержание  $\text{NO}_3$  в воде, которое изменяется по площади, но в целом достигает значительных величин, свидетельствующих о загрязнении этих вод (табл. 62).

Последовательность уменьшения концентраций компонентов может быть записана так:  $\text{HCO}_3 > \text{Cl} \cong \text{SO}_4 > \text{Mg} \cong \text{Ca} \cong \text{Na}$  или  $\text{HCO}_3 > \text{NO}_3 \cong \text{Na} > \text{CO}_3 \cong \text{Cl} > \text{Ca} > \text{Mg}$ . Значения рН 7,2—9,27. Содержание хлора (60—306 мг/л) в водах этой группы выше, чем в водах двух предыдущих групп; содержание сульфата (69—232 мг/л) выше, чем у вод с повышенной температурой, и незначительно превышает концентрацию в водах второй группы. Содержание кремнекислоты 4—20 мг/л. Как правило, температура этих вод несколько выше 10 °С. Исключением является вода скв. 81, температура которой является максимальной в районе. Характерными отличиями состава этой воды, помимо ее достаточно высокой минерализации, являются: чрезвычайно высокие концентрации гидрокарбоната (1,55 г/л) и аммония (45 мг/л); содержания хлора и сульфата близки и несколько превышают 300 мг/л; рН 8,08. Такие особенности состава воды дают возможность полагать, что она сформировалась в основном в результате утечки из канализационной трассы, а не из теплосети. Близость расположения этих водоводов и привела к повышению температуры сточных вод на участке неисправности канализационного коллектора. Все загрязнен-

## Химический состав пресных грунтовых вод

Тип воды	Температура, °С	Содержание нитратов, мг/л	Минерализа- ция, г/л	Число проб	Номера сква- жин
Гидрокарбонатно-карбонат- ный натриевый	11,5	2,0	0,53	1	30
Карбонатно-гидрокарбонат- ный натриевый	7,8	16,0	0,70	1	4
Гидрокарбонатный кальцие- во-магниевый	10,3	2,0	0,41	1	15
Гидрокарбонатный кальцие- во-натриевый	11,5	0,5	0,69	1	38
Гидрокарбонатный натрие- вый	8,0; 11,0	80,0; 100,0	1,0—1,10	2	32, 34
Сульфатно-гидрокарбонат- ный кальциевый	7,5	0	0,15	1	55
Сульфатно-гидрокарбонат- ный натриево-кальциевый	8,0	0	0,25—0,30	2	56, 58
Сульфатно-гидрокарбонат- ный кальциево-натриево- магниевый	8,6	0	0,60	1	5
Сульфатно-гидрокарбонат- ный натриевый	9,2	2,0	0,96	1	7
Карбонатно-гидрокарбонат- но-сульфатный натриево- магниевый	7,5	0	0,46	1	6
Хлоридно-гидрокарбонатно- сульфатный магниевое-нат- риевый	13,0	0	0,95	1	11
Хлоридно-гидрокарбонат- ный магниевое-натриевый	9,0	0,5	0,84	1	31
Сульфатно-хлоридный маг- ниевое-натриевый	9,5	0—1,0	0,72—0,78	2	18, 25

ные воды пересыщены по отношению к кальциту (см. рис. 40) и не насыщены к гипсу, но их растворяющая способность близка к соленоватым водам (см. рис. 41). Приуроченность загрязненных грунтовых вод к области распространения надпойменных террас дает основание связывать формирование этих вод с возрастом и типом застройки местности.

Заселение всего края началось с этого приречного района, который был застроен одноэтажными индивидуальными домами. В настоящее время часть этого района застроена многоэтажными домами, к которым проведены подземные коммуникации тепло-трассы, водопровода и канализационной системы. На территории одноэтажной застройки проложен только водопровод. Для захо-

Химический состав загрязненных грунтовых вод

Тип воды	Температура, °С	Содержание нитратов, мг/л	Минерализа- ция, г/л	Число проб	Номера сква- жин
Карбонатно-гидрокарбонат- ный натриевый	14,0	90,0	0,81	1	14
Нитратно-гидрокарбонат- ный магниевно-натриевый	10,5	320,0	1,19	1	17
Гидрокарбонатно-нитрат- ный кальциево-магниевый	13,0	432,0	1,64	1	10
Хлоридно-сульфатно-гидро- карбонатный магниевно-нат- риевый	9,0	44,0	0,96	1	2
Гидрокарбонатный натрие- вый	30,0	539,4	3,73	1	81
Гидрокарбонатно-сульфат- ный натриевый	10,2	80,0	0,61	1	20
Гидрокарбонатно-хлорид- ный кальциево-магниевый	11,5	100,0	1,19	1	16
Гидрокарбонатно-хлорид- ный натриево-кальциево- магниевый	10,0	154,0	1,50	1	9
Сульфатно-гидрокарбонат- но-хлоридный магниевно- кальциевый	11,5	77,0	1,38	1	8
Хлоридный магниевно-нат- риевый	8,5	150,0	1,15	1	19

ронения хозяйственно-бытовых отходов устроены асептики. Следовательно, на этой территории наиболее благоприятные условия для загрязнения грунтовых вод существовали ранее и практически сохранились до настоящего времени. На площади, застроенной в последующем многоэтажными благоустроенными домами со всеми удобствами, загрязнение грунтовых вод хозяйственно-бытовыми отходами в настоящее время практически не происходит. Но на этой территории осталось прежнее загрязнение грунтовых вод, которое сохраняется в течение длительного времени. Ф. В. Котлов отмечал, что концентрация загрязняющих компонентов в грунтовых водах на территории города за 15 лет уменьшилась в 2 раза. В районе исследований уклон грунтового потока направлен к реке и поэтому помимо вертикальной инфильтрации растворенных компонентов с поверхности земли или из зоны аэрации происходит и значительный боковой привнос веществ с подтоком вод из гипсометрически более высоко расположенной местности. Эти условия способствуют выносу вниз по потоку компонентов ранее распространившегося хозяйственно-бытового загрязнения с территорий, которые в настоящее время не подвергаются такому загрязнению.

## РАЙОН СЕЛИТЕБНОГО МАССИВА ГОРОДА НА ПРИОБСКОМ ПЛАТО

Город расположен в юго-восточной части Западно-Сибирской низменности, находится в лесостепной зоне и характеризуется континентальным климатом. Средняя температура воздуха января минус 18—20 °С, средняя июля 18—20 °С. Среднее годовое количество атмосферных осадков составляет 320—350 мм.

Район исследований приурочен к невысокому местному водоразделу, ограниченному слабоврезанными руслами небольших рек. Формы рельефа выработаны в рыхлых четвертичных породах различного генезиса и состава. Процессы осадконакопления и денудации протекали в изменчивых климатических условиях среднечетвертичного времени, в течение которого была сформирована толща субаэральных отложений, состоящая из многочисленных пачек желтовато-бурых лёссов, лёссовидных суглинков, супесей и песков, разобщенных несколькими горизонтами погребенных ископаемых почв. Последние формировались в интергляциальное и интерстадиальное время, а покровы лёссов — во вторую половину гляциальных эпох, во время аридизации климата [2]. Ранее эту толщу осадков относили к краснокутской свите.

### Изменение природной обстановки

На основании многолетних наблюдений за уровнем грунтовых вод на территории одного из городов установлено, что за период с 1946 по 1978 г. уровень грунтового водоносного горизонта поднялся на 10—15 м [38].

Исследованное междуречье занято под один из жилых массивов, застроенных в течение 1965—1967 гг. Поверхность территории перед застройкой была выровнена посредством отсыпки грунтов, мощность которых достигает 5—7 м. Насыпные грунты представлены лёссовидной супесью, песком, содержат скопления строительного мусора, битого кирпича, неокатанные обломки кремнистых пород. Территория благоустроена, имеются газоны. Ко всем зданиям жилищного массива подведены водопроводные, канализационные и теплофикационные трубопроводы. Предприятия хозяйственно-бытового назначения (столовые, бани, прачечные, гаражи, мойки машин) в этом микрорайоне отсутствуют. Жилые корпуса имеют различную ориентировку по отношению к странам света: корпуса, расположенные в центральной части междуречного водораздела, вытянуты с запада на восток; на приречных участках дома ориентированы параллельно направлению течения рек.

Водоносными породами является желтовато-серая лёссовидная супесь с прослоями песка. На некоторых участках обводненными оказались насыпные грунты. В основании водонасыщенной супеси залегает желтовато-серый лёссовидный суглинок средней плотности. В суглинках зоны аэрации часто образуется верховодка. Направление движения грунтового водоносного горизонта про-

исходит с севера на юг, поверхность его также снижается в направлении от повышенного участка водораздела к эрозионным врезам, по руслам которых в летнее время наблюдался весьма скудный поток вод. Глубина залегания грунтовых вод в пределах площади массива летом изменялась от 0,67 до 3,61 м. На территории массива подвалы в четырех корпусах оказались подтопленными.

### **Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий с некоторыми минералами**

Воды грунтового стока жилого района города характеризовались чрезвычайно разнообразным химическим составом. Трехкратное опробование состава и температуры вод, отобранных из режимных скважин, подтопленных подвалов и рек в течение июля, показало, что состав вод изменялся как во времени, так и по площади (табл. 63). Наиболее существенными были изменения состава и минерализации вод по площади: так по данным единовременного опробования величина минерализации вод грунтового стока изменялась более чем в 10 раз (рис. 43). Наряду с гидрокарбонатными кальциевыми водами имелись воды и других составов вплоть до хлоридного натриевого. При этом некоторые воды, существенно различавшиеся по минерализации, характеризовались однородностью состава (например, воды одной из скважин и из подвала). Специфичностью их было высокое содержание аммония.

Значения рН вод в пределах района изменялись от 6,65 до 8,70; температура воды — от 3,8 до 30 °С. При этом участок распространения вод с повышенной температурой (17—30 °С) территориально совпадал с расположением теплотрассы, проложенной для отопления жилых домов.

Изменения минерализации, температуры и состава вод грунтового стока во времени были не такими существенными, как их изменения по площади. Так, амплитуда колебаний минерализации вод, трижды отбиравшихся в течение июля из каждого наблюдательного пункта, в основном не превышала 0,2—0,3 г/л, а по большинству пунктов составляла 0,03—0,15 г/л. В этот же период температура воды в одном и том же наблюдательном пункте также была достаточно стабильной: в подавляющем большинстве пунктов изменения ее не превышали 1 °С и только в шести пунктах изменения температуры были более значительными и колебались от 1,1 до 3,6 °С. Величины рН при повторных отборах проб воды с нейтральной или близкой к нейтральной реакцией изменились в основном на 0,25—0,3 единицы (данные 9 скважин) и лишь в четырех скважинах разница рН во времени достигла 0,45—0,70. При этом изменения рН имели разную направленность, т. е. за период наблюдений отмечалось как увеличение, так и уменьшение рН. В шести наблюдательных пунктах воды имели щелочную реакцию. За промежуток времени между первым и вторым опробованиями во всех пунктах установлено значительное снижение рН,

Таблица 63

Химический состав вод грунтового стока жилого городского района

Тип воды	Температура, °С	Минерализация, г/л	Число проб	Номера скважин
Карбонатно-гидрокарбонатный кальциево-натриевый	30,6	0,20	1	10
Карбонатно-гидрокарбонатный натриевый	19,0	0,16	1	36
Гидрокарбонатный аммониевый	—	0,76	1	68*
Гидрокарбонатный натриево-аммониевый	6,0	2,54	1	16
Гидрокарбонатный кальциевый	17,2	0,45	1	65**
Гидрокарбонатный кальциево-аммониевый	5,6	2,42	1	16
Гидрокарбонатный магниевокальциевый	30,3	0,25 0,16	2	71; 10
Гидрокарбонатный натриево-магниевокальциевый	21,2; 30,0	0,20; 0,56	2	7; 10
Гидрокарбонатный магниевонатриево-кальциевый	22,2	0,70	1	7
Гидрокарбонатный натриево-кальциевый	15,9; 16,0	0,36; 0,39	2	65, 67
Гидрокарбонатный магниевокальциевый	15,9	0,42	1	65
Гидрокарбонатный кальциевонатриевый	25,0	0,12	1	13
Гидрокарбонатный магниевонатриевый	24,6; 25,2	0,14; 0,14	2	7, 13
Гидрокарбонатный магниевокальциевый натриевый	25,0	0,19	1	13
Гидрокарбонатный натриевый	18,2	0,23	1	36
Карбонатно-сульфатный аммониево-кальциевый	25,4	0,34	1	62
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	4,6—8,9	0,47—0,65	4	1, 19, 28
Сульфатно-гидрокарбонатный магниевокальциевый	3,8	0,79	1	19
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-магниевокальциевый	8,0	0,44	1	1
Сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	9,8; 9,8; 10,2	0,47 0,84—0,85	3	31, 70
Сульфатно-гидрокарбонатный натриевый	9,4 18,4	0,39 0,60	2	31 36

Тип воды	Температура, С	Минерализация, г/л	Число проб	Номера скважин
Хлоридно-гидрокарбонатный кальциевый	5,8; 7,0	0,33; 0,98	3	22, 28
	10,2	1,02		
Хлоридно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый	10,9	0,46	1	39
Хлоридно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый	10,1	0,56	2	22
	10,8	1,14		
Гидрокарбонатно-сульфатный аммониево-натриевый	5,2	2,46	1	16
Гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-кальциевый	4,3	0,52	1	19
Гидрокарбонатно-сульфатный натриево-кальциевый	8,6	0,30	3	1, 62
	23,2	0,31; 0,75		
Гидрокарбонатно-хлоридный кальциевый	5,4	0,55	2	25
	7,4	1,02		
Гидрокарбонатно-хлоридный магниевый-кальциевый	6,0	1,02	2	25
	8,9	1,09		
Гидрокарбонатно-хлоридный натриево-кальциевый	7,2	0,29	2	39
		1,8		
Гидрокарбонатно-хлоридный кальциевый-натриевый	10,2	0,72	1	22
Сульфатный натриево-кальциевый	13,6	0,60	1	4
Сульфатный кальциевый-натриевый	12,4	0,69	1	4
Сульфатно-хлоридный кальциевый-натриевый	9,4	1,07	2	47
	9,8	1,30		
Сульфатно-хлоридный магниевый-натриевый	10,4	1,30	1	44
Хлоридный кальциевый	5,2; 5,6	0,37; 0,69	3	25, 42
	5,8	0,78		

\* Проба воды отобрана из подтопленного подвала.

\*\* Проба воды отобрана из реки.

максимальная величина которого достигла 1,43. При сопоставлении результатов определения рН по второму и третьему опробованиям было зафиксировано, что в водах двух пунктах рН не изменился, а в трех пунктах возрос на 0,1—0,45, но в целом рН щелочных вод при третьем опробовании был ниже, чем при первом.

Химический состав вод грунтового стока в течение июля не был постоянным. Наиболее существенные изменения во времени были у гидрокарбоната, кальция, магния, сульфата. В связи с изменением содержания компонентов состава химический тип вод, отбираемых из одного и того же пункта, также не был постоянным.

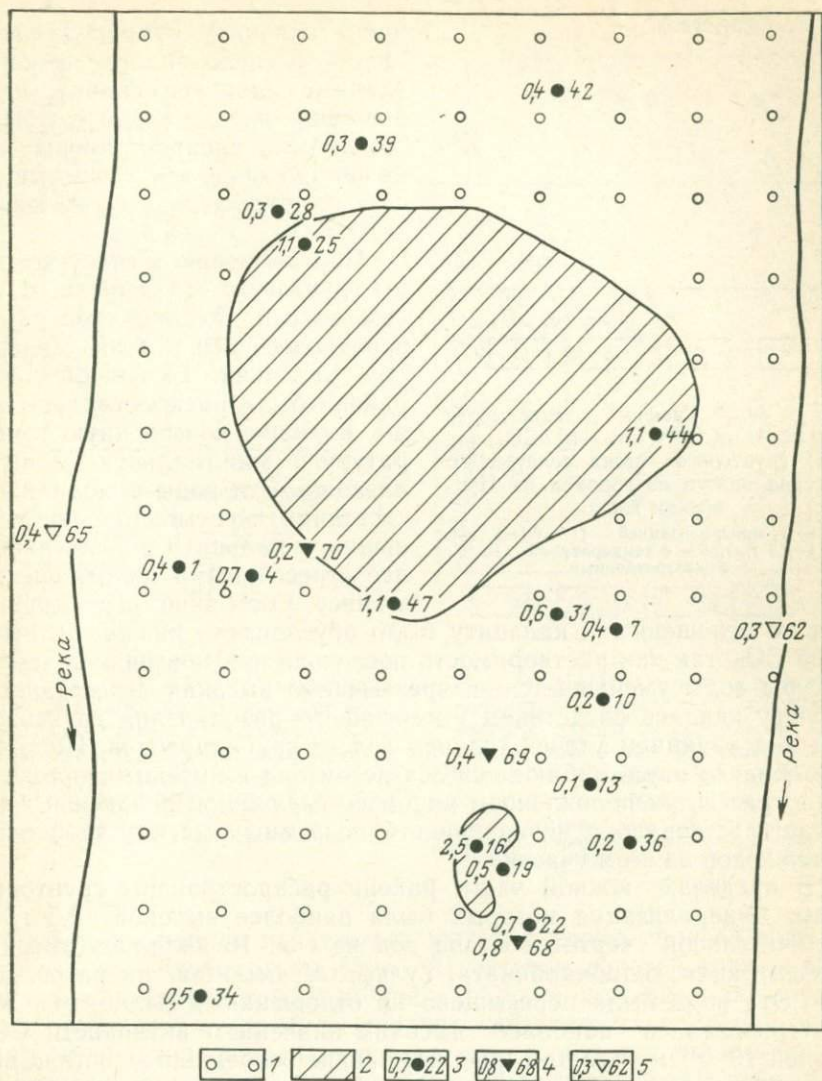


Рис. 43. Схематическая карта минерализации вод грунтового стока селитебного массива одного из городов на Приобском плато.

1 — от 0,1 до 1 г/л; 2 — от 1 до 2,5 г/л. Место отбора проб воды (справа — номер, слева — минерализация воды в г/л): 3 — скважина; 4 — подвал; 5 — река

Воды грунтового стока подтопленного участка городского жилого массива характеризовались различными состояниями физико-химических равновесий по отношению к минералам глин, кальциту и гипсу. Последние два минерала в дисперсном состоянии входят в состав пород водоносного горизонта грунтовых вод. Наибольшая изменчивость состояния равновесий была установлена по отноше-

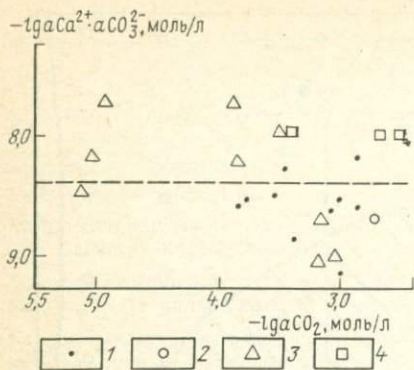


Рис. 44. График зависимости  $-\lg a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-}$  от  $-\lg a\text{CO}_2$  для вод грунтового стока селитебного массива одного из городов на Приобском плато.

1—2 — с минерализацией (1—0,1—1 г/л, 2—1—2,5 г/л); 3 — с температурой  $>10^\circ\text{C}$ ; 4 — загрязненных

вод по отношению к кальциту было обусловлено низкой активностью  $\text{CO}_2$ , так как растворимость последней при повышении температуры воды уменьшается, а чрезвычайно высокая агрессивность к гипсу явилась следствием интенсивного разбавления грунтовых вод под влиянием утечек горячих вод из трубопроводов. Постоянное облачко пара, наблюдавшееся летом над смотровым колодцем теплотрассы, расположенным рядом со скважиной режимной сети, свидетельствовало о неисправности подземных магистралей с горячей водой на этом участке.

В пределах южной части района распространены грунтовые воды, минерализация которых была наиболее высокой (2,5 г/л). Отличительной чертой состава вод из скв. 16 являлись высокие концентрации гидрокарбоната, сульфата, аммония, нитратов, калия. Эта вода была пересыщена по отношению к кальциту и характеризовалась наиболее высоким значением активности  $\text{CO}_2$ , равной  $10^{-2,34}$  моль/л (см. рис. 44). Такие особенности состава вод могли быть обусловлены разложением органического вещества, происходившим в подземной гидросфере на этом участке. Поступление органических веществ было связано с наличием утечек из канализационной бытовой сети.

Все воды лежат в поле равновесия с гипсом (рис. 45). Анализ изменений минерализации, состава и температуры вод грунтового стока в пределах городских районов позволил выявить, что техногенное воздействие оказывает значительное влияние на формирование вод грунтового стока. Так, чрезвычайно низкая минерализация, повышенная температура, преобладание гидрокарбонатов, натрия или кальция, появление карбонатов и широкое распространение пересыщенных по отношению к кальциту вод в юго-вос-

нию к кальциту. В пределах площади исследованного участка (данные единовременного опробования) среди вод грунтового стока были распространены как не насыщенные, так и пересыщенные по отношению к кальциту (рис. 44).

По отношению к гипсу все воды грунтового стока были не насыщенными. Однако степень их неравновесности с этим минералом различна. В южной части района были распространены воды, имевшие повышенную температуру и минимальную минерализацию. Эти воды находились в состоянии пересыщения по отношению к кальциту и были наиболее агрессивными по отношению к гипсу. Состояние пересыщения

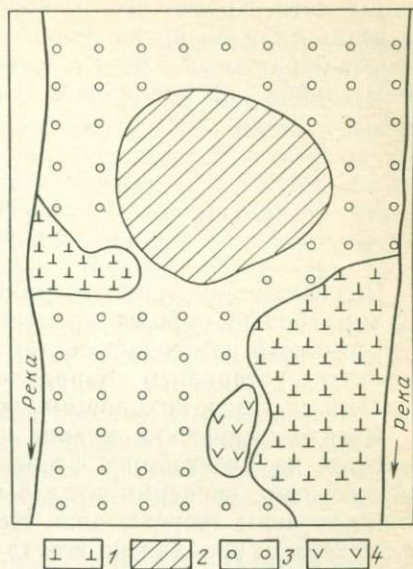
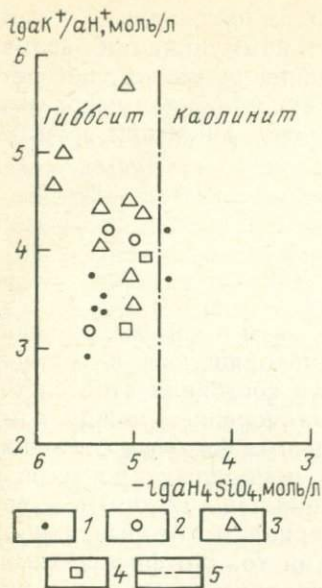


Рис. 45. График зависимости  $\lg aK^+/aH^+$  от  $-\lg aH_4SiO_4$  для вод грунтового стока селитебного массива города на Приобском плато.

1—4 — см. условные знаки на рис. 44;  
5 — граница полей устойчивости минералов

Рис. 46. Схематическая карта районирования территории селитебного массива одного из городов на Приобском плато по особенностям состава и свойств вод грунтового стока.

1 — с температурой  $>10^\circ C$ ; 2 — с повышенной минерализацией (1—2,5 г/л); 3 — опресненные (0,1—1 г/л); 4 — загрязненные

точной части района свидетельствуют об утечках горячей воды из теплофикационной трассы (рис. 46). Утечки из этой трассы имелись и в пределах западной части района: они были обнаружены по скважинам, но об их наличии свидетельствовали повышенная температура, низкая минерализация и пересыщенность по отношению к кальциту, которые были характерны водам реки, дренирующей грунтовые воды на западе района. Всем водам с повышенной температурой свойственна наиболее высокая агрессивность к гипсу, что явилось следствием разбавления грунтовых вод водами утечек из теплотрассы.

Аномальный состав, наиболее высокие значения минерализации, концентрации гидрокарбонатов и соединений группы азота (аммоний, нитраты), максимальные величины активностей углекислоты и пересыщения вод по отношению к кальциту свидетельствуют об утечках из канализационной сети. На значительных площадях жилой городской застройки опреснение грунтовых вод и увеличение их агрессивных свойств по отношению к кальциту, ве-

роятно, является следствием утечек вод из неисправной водопроводной сети. Кроме того, из водонесущих коммуникаций различного назначения развитию процесса подтопления может способствовать и барражный эффект, вызванный нерациональным размещением зданий по отношению к направлению движения грунтовых вод.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подземные воды, растворенные в них газы и контактирующие с водами горные породы представляют находящуюся в состоянии непрерывного изменения систему. Оценка состояния этой системы позволяет установить направление массопереноса между компонентами системы, находящимися в различных фазовых состояниях.

Физико-химический анализ сложных природных процессов базируется на простейших фазовых реакциях, по которым имеется достаточный экспериментальный материал и которые наиболее полно изучены теоретически. Несмотря на то, что физико-химические схемы и реакции не всегда полно характеризуют особенности фаз и природного процесса, они имеют большое значение для понимания природных процессов.

В подземной гидросфере процессы массообмена веществ между различными фазами сопровождаются изменением концентраций растворенных веществ и состава подземных вод. Массоперенос веществ осуществляется движущимися водами и тесно связан со степенью увлажненности региона, составом пород и их водопроницаемостью.

Различный характер пустот и характер их расположения в породах определяют особенности перемещения вод и различную интенсивность выноса растворимых веществ из горных пород, что при прочих равных условиях приводит к формированию подземных вод с различным состоянием физико-химических равновесий по отношению к водовмещающим породам. Это в свою очередь сопровождается изменением водопроницаемости и несущих свойств пород.

Если скорость движения подземных вод мала относительно скорости химических реакций, происходящих между водой и породообразующими минералами, то степень насыщения подземных вод растворенными компонентами будет увеличиваться и система будет приближаться к химическому равновесию по отношению к наименее растворимому минералу и растворение последнего будет уменьшаться. Большая скорость движения агрессивных подземных вод способствует интенсивному растворению пород и выносу растворенных веществ. Эта связь наиболее тесно проявляется в районах распространения карстующихся пород. Наиболее пресные агрессивные воды образуются в результате нисходящей фильтрации, осуществляемой по крупным пустотам зон трещиноватости или

растворения пород и часто характеризуются турбулентным движением.

Различный характер и интенсивность вмешательства человека в природную среду, узкая специфика ее или многоплановое нарушение сложившихся естественноисторических условий района, сопровождающееся привнесом растворенных многокомпонентных искусственных и естественных веществ в горизонты подземных вод, особенности их реакционно-способных свойств, обуславливающих их инертность или взаимодействие с твердой, жидкой и газовой фазами водоносных горизонтов, обуславливают сложность изучения изменений, происходящих в существующих природных водоносных горизонтах. Исследование состава вновь образующихся в результате антропогенной деятельности горизонтов грунтовых вод показало, что на отдельных участках происходит формирование гидрохимических аномалий с водами специфического, несвойственного для зоны активного водообмена состава. Смещение вод этого образовавшегося под влиянием искусственных факторов локально распространенного горизонта с водами нижезалегающего природного водоносного горизонта часто приводит к образованию двухфазной гидрохимической аномалии.

Однотипные по составу воды образуются под влиянием различных (естественных и искусственных) условий. Так, гидрокарбонатные натриевые воды являются не насыщенными по отношению к карбонату кальция. В природной обстановке воды такого состава известны в областях с умеренным и континентальным климатом, в зонах активного и затрудненного водообмена. В нарушенной обстановке они формируются в районах интенсивного сельскохозяйственного (массивы орошения) и промышленного производства (неорганический синтез). В лабораторных условиях гидрокарбонатные натриевые воды образуются при фильтрации воды через несоленые полевошпатово-кварцевые пески. Среди водоносных пород, заключающих воды такого состава, имеются песчано-глинистые осадки аллювиального и пролювиально-делювиального генезиса, морские толщи известняков и доломитов, вулканогенно-осадочные породы, гляциально-флювиогляциальные и эоловые образования.

Подземные сульфатные кальциевые воды, близкие к насыщению или насыщенные по отношению к гипсу, формируются в районах, где преобладают процессы континентального засоления (грунтовые воды), или в толщах, содержащих гипсы (напорные воды затрудненного водообмена). На территориях химических комбинатов наличие такого состава вод в верхней части грунтового горизонта обусловлено утечками технологических растворов.

Обогащение подземных вод тяжелыми металлами в природной среде связано с распространением пород вулканогенно-осадочного или гидротермального происхождения непосредственно в пределах районов исследований или в областях, питающих эти районы твердым и жидким стоком. В нарушенных условиях появление

повышенных концентраций тяжелых металлов в подземных водах связано с подтоком сточных вод.

Все это свидетельствует о многообразии и наложении различных условий, в результате которых образуются воды того или иного состава.

Без анализа региональных физико-географических обстановок, геологического строения, вещественного состава пород и изменения природной среды успешное решение вопросов формирования состава и условий залегания подземных вод невозможно. Применение физико-химических методов помогает раскрыть и количественно оценить процессы, происходящие в подземной гидросфере и обуславливающие образование вод различного состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антропогенная активизация карстово-суффозионных процессов.* — Тр. ПНИИИС, 1976, вып. 43, с. 4—31.
2. *Волков И. А., Архипов С. А.* Четвертичные отложения района Новосибирска. Новосибирск, Наука, 1978.
3. *Воронков П. П.* Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР. Л., Гидрометеоздат, 1970.
4. *Генезис и формирование карбонатной системы минеральных вод Советских Карпат (по изотопному составу углерода)/Л. К. Гуцало, С. Р. Крайнов, И. М. Койнов и др.* — Геохимия, 1980, № 10, с. 1481—1497.
5. *Гидрогеология СССР. Т. 5. М., Недра, 1975.*
6. *Гидрогеология СССР. Т. 13. М., Недра, 1981.*
7. *Голдберг Э.* Роль человека в глобальном осадочном цикле. — 1 Международный геохим. конгресс. М., 1972, т. IV, кн. 2, с. 225—235.
8. *Городецкая М. Е.* Новейшие поверхности выравнивания Тургая и Северного Приаралья. — В кн.: Поверхности выравнивания и коры выветривания. М., 1973, с. 150—153.
9. *Долгополов В. Ф.* Мезозойские и палеогеновые коры выветривания Павлодарского Прииртышья и их геохимические особенности. — В кн.: *Вопр. геол. кор выветрив.* Казахстана. Алма-Ата, КазИМС, 1975, вып. 3, с. 91—120.
10. *Заводнов С. С.* Термодинамические характеристики сульфатно-кальциевого равновесия. — В сб.: *Проблемы теоретической и региональной гидрогеологии.* М., Изд-во МГУ, 1979, с. 99—104.
11. *Зеленци И. В.* Естественные ресурсы подземных вод Молдавии. Условия формирования и региональная оценка. Кишинев, Штинца, 1972.
12. *Кашик С. А., Карпов И. К.* Основные проблемы физико-химической теории необратимых процессов минералообразования в коре выветривания и гиперпергенное минералообразование. М., Наука, 1977.
13. *Кожевникова В. Н.* О роли динамики и режима подземных вод в формировании карстово-суффозионных процессов (на примере некоторых районов г. Москвы). — Рефер. сб. № 5 (33). Гидрогеол. исслед., М., ПНИИИС, 1974, с. 22—27.
14. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Основы геохимии подземных вод. М., Недра, 1980.
15. *Красинцева В. В., Кузьмина Н. П., Сенявина М. М.* Формирование минерального состава речных вод (на примере трех рек центральных районов Европейской части СССР). М., Наука, 1977.
16. *Кунин В. Н.* Пути повышения эффективности научно-исследовательских гидрогеологических работ. — Тр. ВСЕГИНГЕО. М., 1978, вып. 122, с. 11—16.
17. *Мартынов А. В., Солнцев В. Н.* Проблемы изменения и загрязнения водных ресурсов земного шара. — В кн.: *Актуальные проблемы изменения природной среды за рубежом.* М., 1976, с. 43—79.
18. *Матвеева Л. А.* Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов. — В кн.: *Кора выветривания.* М., 1974, вып. 14, с. 227—239.
19. *Матвеева Л. А.* Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании и гиперпергенное рудообразование. — В кн.: *Кора выветривания и гиперпергенное рудообразование.* М., 1977, с. 123—133.
20. *Матвеева Н. П., Тарасов М. Н.* Влияние некоторых факторов на выделение  $\text{CaCO}_3$  из искусственных растворов и природных вод. *Гидрохим. мат.*, т. 61. Л., 1974, с. 62—73.
21. *Матвеева Л. А., Рождественская З. С.* О влиянии температуры на разложение биотита и нефелина и вынос из них алюминия природными органическими кислотами. — В кн.: *Кора выветривания и бокситовые месторождения.* М., 1973, вып. 12, с. 254—272.
22. *Мицюк Б. М.* Механизм растворения кремнезема и извлечения его из раствора в природных условиях. — *Геохимия*, 1972, № 9, с. 1133—1136.
23. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1976.

24. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
25. *Новикова Т. Ф., Гайдін А. М.* Формирование химического состава техногенных вод серных месторождений при ПВС.— В сб.: Производство серы. М., 1980, с. 13—22.
26. *Овчинников А. М.* Гидрогеохимия. М., Недра, 1972.
27. *О новом подходе к региональным гидрогеологическим исследованиям/ В. Н. Кунин, Н. В. Роговская, Л. Г. Соколовский и др.*— Советская геология, 1976, № 2, с. 46—52.
28. *Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия, т. 3/С. Л. Шварцев, Е. В. Пиннекер, А. Д. Назаров и др.* Новосибирск, Наука, 1982. 283 с.
29. *Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., Мир, 1971.
30. *Пиннекер Е. В.* Основные закономерности формирования состава подземных вод.— В кн.: Проблемы теоретической и региональной гидрогеологии. М., 1979, с. 10—15.
31. *Питьева К. Е.* Гидрогеохимия. М., Изд-во МГУ, 1978.
32. *Посохов Е. В.* Общая гидрогеохимия. Л., Недра, 1975.
33. *Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения/ Ф. И. Тютюнова, И. Я. Пантелеев, Т. И. Пантелеева и др.* М., Наука, 1978.
34. *Просенков В. И.* Особенности режима интенсивно эксплуатируемых водоносных горизонтов Москвы и Подмосковья и вопросы их регионального использования и охраны. Автореф. канд. дис. М., ВСЕГИНГЕО, 1974.
35. *Равнины и горы Средней Азии и Казахстана.* Под ред. С. С. Коржуева. М., Наука, 1975.
36. *Состояние и задачи геохимического изучения подземных вод в связи с использованием их в народном хозяйстве/С. И. Смирнов, М. С. Галицын, С. Р. Крайнов и др.*— Тр. ВСЕГИНГЕО, 1978, вып. 122, с. 88—94.
37. *Стратиграфия подмосковного плейстоцена/А. В. Кожевников, В. Н. Кожевникова, Н. О. Рыбакова и др.*— Бюл. МОИП. Отд. геол., т. 5, вып. 3, 1979, с. 103—127.
38. *Тофанюк Ф. С., Горинова Н. Д.* Некоторые результаты многолетних наблюдений за подъемом уровня грунтовых вод и изменением влажности грунтов на застраиваемых территориях г. Новосибирска.— В кн.: Подтопление застраиваемых территорий грунтовыми водами и их инженерная защита. Ташкент, 1978, с. 117—119.
39. *Федорова Т. К.* Закономерности формирования химического состава линз пресных вод пустынь. М., Недра, 1973.
40. *Фомин В. М., Толстихин О. Н.* Изменение гидрогеологических условий под влиянием инженерной деятельности человека.— Тр. ВСЕГИНГЕО, 1978, вып. 122, с. 114—125.
41. *Черняховский А. Г.* Принципиальная схема географической зональности элювиального процесса.— В кн.: Кора выветривания. М., 1974, вып. 14, с. 158—165.
42. *Шварцев С. Л.* Факторы, контролирующие геохимическую направленность выветривания горных пород.— В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., 1977, с. 133—139.
43. *Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия гипергенеза. М., Недра, 1978.
44. *Berner R. A.* Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. Amer. Journ. Sci., 1978, N 9, p. 1235—1252.
45. *Handbook of Chemistry and Physics.* 1978—79, 59th ed., Cleveland (Ohio).
46. *Helgeson H. C.* Description and interpretation of phase relations in geochemical processes involving aqueous solutions. Amer. Journ. Sci. 1970, 268, p. 415—438.
47. *Langmuir D.* The geochemistry of some carbonate ground waters in Central Pennsylvania. Geochim. Cosmochim., 1971, 35, p. 1023—1046.
48. *Jacobson R. L., Langmuir D.* Dissociation constants of calcite and  $\text{CaHCO}_3^+$  from 0 to 50 °C. Geochim. Cosmochim., 1974, 38, p. 301—318.
49. *Reddy M. M., Plumer L. N., Busenberg E.* Crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions. Geochim. Cosmochim., 1981, 45, p. 1281—1289.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение . . . . .	3
Естественные факторы формирования состава подземных вод . . . . .	4
Искусственные факторы формирования состава подземных вод . . . . .	7
Источники растворенных веществ в подземных водах . . . . .	11
Физико-химическое взаимодействие природных вод с горными породами и газами . . . . .	12
Основные процессы формирования химического состава подземных вод . . . . .	14
Изменение химического состава подземных вод под влиянием антропогенного фактора . . . . .	20
Методы исследований и оценки растворимости некоторых породообразующих минералов . . . . .	25
Растворимость некоторых породообразующих минералов в водных растворах при 25 °С и 0,1 МПа . . . . .	33
Кинетика растворения карбоната кальция . . . . .	41
Особенности бикарбонатно-кальциевых и бикарбонатно-кальцево-магневых водных растворов . . . . .	43
Московский артезианский бассейн (район г. Москвы) . . . . .	50
Природная обстановка . . . . .	52
Химический состав природных подземных вод . . . . .	59
Изменение природной обстановки . . . . .	59
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях . . . . .	60
Волыно-Подольский артезианский бассейн . . . . .	89
Природная обстановка . . . . .	91
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в природной обстановке . . . . .	97
Изменение природной обстановки . . . . .	110
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях . . . . .	113
Молдавский артезианский бассейн (район многоотраслевой городской промышленности) . . . . .	120
Природная обстановка . . . . .	120
Изменение природной обстановки . . . . .	122
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях . . . . .	124
Волго-Камский артезианский бассейн (левобережье р. Оки) . . . . .	128
Природная обстановка . . . . .	128
Изменение природной обстановки . . . . .	132
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в нарушенных условиях . . . . .	133
Промышленная площадка на I надпойменной террасе р. Камы . . . . .	135
Природная обстановка . . . . .	135
Изменение природной обстановки . . . . .	138
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий с основными породообразующими минералами в нарушенных условиях . . . . .	138

	Стр.
Промышленная площадка на II надпойменной террасе р. Волги . . . . .	148
Природная обстановка . . . . .	148
Изменение природной обстановки . . . . .	149
Химический состав вод техногенного горизонта . . . . .	149
Химический состав вод аллювиального водоносного горизонта . . . . .	150
Западно-Сибирский артезианский бассейн (Павлодарское Прииртышье) . . . . .	150
Природная обстановка . . . . .	150
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий в природной обстановке . . . . .	156
Изменение природной обстановки . . . . .	160
Химический состав грунтовых вод и состояние физико-химических равновесий с некоторыми минералами . . . . .	161
Район селитебного массива города на Приобском плато . . . . .	169
Изменение природной обстановки . . . . .	169
Химический состав вод и состояние физико-химических равновесий с некоторыми минералами . . . . .	170
Заключение . . . . .	176
Список литературы . . . . .	179

Тамара Константиновна Федорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Редактор издательства *Н. В. Венгерцева*  
Обложка художника *И. А. Слюсарева*  
Художественный редактор *Г. Н. Юрчевская*  
Технический редактор *Л. А. Мурашова*  
Корректор *Э. И. Капильская*

ИБ № 5290

---

Сдано в набор 17.09.84. Подписано в печать 22.01.85. Т-04730.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 11,5.  
Усл. кр.-отт. 11,75. Уч.-изд. л. 13,36. Тираж 2750 экз.  
Заказ 1222/9149—2. Цена 70 коп.

---

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,  
103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19  
Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

*В издательстве „Недра“  
готовятся к печати новые книги*

---

**ПЛОТНИКОВ Н. И.**

**Поиски и разведка пресных подземных вод**  
Учеб. пособие для вузов. 1985.— 25 л.— 1 р. 30 к.

Даны сведения о развитии разведочной гидрогеологии, роли и значении подземных вод в народном хозяйстве, об основах поисков и разведки месторождений пресных подземных вод, о закономерностях распространения промышленных типов месторождений этих вод и прогнозные ресурсы. Приведены основные типы водозаборных сооружений. Изложены требования к изучению и использованию пресных подземных вод, методика их поисков и разведки. Уделено внимание обоснованию искусственного восполнения запасов подземных вод, методике оценки естественных и эксплуатационных запасов, а также влиянию техногенных процессов на изменение геологической среды при эксплуатации подземных вод.

Для студентов геологических вузов по специальности «Гидрогеология».

**Методы охраны подземных вод от загрязнения и истощения**

/Под ред. Гавич И. К. 1985.— 2 л.— 1 р. 40 к.

Подготовлена специалистами СССР и НРБ. Изложены методика исследований естественной регенерации бытовых стоков в аридной зоне, гидрогеохимические аспекты процессов загрязнения, полевые и лабораторные методы определения фильтрационных и миграционных параметров. Анализируется влияние постепенной заиленности инфильтрационного сооружения на восполнение запасов подземных вод. Приведена методика оптимизации работы водозабора и управления режимом этих вод. Даны рекомендации по планированию и проведению опытно-миграционных исследований.

Для специалистов, работающих в области динамики и геохимии подземных вод, водоснабжения, охраны окружающей среды.

---

*Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел «Книга — почтой» магазинов:*

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

70коп.

4668

103 ✓

НЕДРА