

Ф.И. ТЮТЮНОВА

---

# Гидрогеохимия ТЕХНОГЕНЕЗА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ЛИТОСФЕРЫ

Ф.И. ТЮТЮНОВА

# Гидрогеохимия техногенеза

Ответственный редактор  
доктор геолого-минералогических наук  
профессор К.Е. ПИТЬЕВА

4950



МОСКВА "НАУКА"

1987



**Гидрогеохимия техногенеза / Ф.И. Тютюнова. — М.: Наука, 1987. — 335 с.**

В монографии обобщены материалы об эволюции химического состава континентальной гидrolитосферы в эпоху техногенеза. Освещены закономерности техногенной метаморфизации подземных вод как основы прогнозирования изменений их качества. Показаны особенности образования и развития техногенных гидрогеохимических аномалий в промышленно-урбанизированных и сельскохозяйственных регионах. Впервые изложена новейшая история миграций химических элементов, образующих наиболее распространенные ассоциации ингредиентов.

Для гидрогеологов, гидрогеохимиков, геохимиков.  
Табл. 51. Ил. 58. Библиогр. 350 назв.

Рецензенты:

член-корреспондент АН СССР *П.Ф. Швецов*,  
доктор геолого-минералогических наук  
профессор *В.М. Швец*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Немногим более полувека исполнилось гениальной научной гипотезе В.И. Вернадского о ноосфере как новом эволюционном этапе развития биосферы под воздействием геологической деятельности человека. Основное ее положение, состоящее в том, что главной действующей силой эволюции организованности биосферы является рост научного знания, научная мысль, реализующаяся через социальный труд человечества, подтвердилось всем последующим ходом исторического развития.

Обострение проблемы оптимизации взаимоотношений природы и общества выдвинуло проблему экологической безопасности мира, стратегия решения которой впервые была сформулирована в статье Генерального секретаря ЦК КПСС М.С. Горбачева "Реальность и гарантии мира"\*.

По своей значимости экологические задачи поставлены на один уровень с проблемами создания безъядерного мира и экономической безопасности народов. "Проблема экологической безопасности затрагивает всех, не взирая на богатство и бедность. Необходима глобальная стратегия охраны окружающей среды и рационального использования ресурсов". — говорится в статье. Научной базой таких решений, несомненно, должны стать те результативные направления, где явления современного техногенеза рассматриваются через призму гипотезы В.И. Вернадского. Первыми к ней обратились географы и социологи. Место геологической науки было определено академиком А.В. Сидоренко в серии его статей 1970–1980-х годов. В них впервые была дана количественная оценка геологической деятельности человека в период научно-технической революции.

В 1979 г. академиком Е.М. Сергеевым была выдвинута концепция геологической среды как сферы современной деятельности человека, которая получила международное признание. Она дала новый импульс инженерно-геологическим и гидрогеологическим исследованиям в этой области. В дальнейшем важное значение имело развитие членом корреспондентом АН СССР П.Ф. Швецовым системного подхода в вопросах эволюции геосфер и обоснование понятия "гидролитосфера" как сложной мультисистемы. В последние годы разработка наследия В.И. Вернадского в области эволюции организованности биосферы связана с именем академика А.Л. Яншина и исследованиями Института литосферы АН СССР.

---

\* Правда, № 260 (25247) от 17.09.87.

Успешное развитие методологической основы в сочетании с накоплением огромного эмпирического материала способствовало выделению многих новых научных направлений. В гидрогеологии таким направлением стала гидрогеохимия техногенеза. Фундамент его заложен советской гидрогеологической школой. Однако известные к настоящему времени публикации не давали единого представления о геохимической эволюции гидrolитосферы под воздействием техногенных факторов. В настоящей монографии впервые теория гидрогеохимии техногенеза изложена с позиций гипотезы В.И. Вернадского о ноосфере на основе новейших материалов об эволюции химического состава гидrolитосферы в эпоху техногенеза и результатов эколого-экономических прогнозов развития мира.

В процессе работы над книгой автор пользовался советами и консультациями члена-корреспондента АН СССР П.Ф. Швецова, профессора К.Е. Питьевой, профессора В.М. Швеца, доктора геолого-минералогических наук А.В. Ильина, кандидатов геолого-минералогических наук В.П. Зверева, В.Р. Клера, старшего научного сотрудника ИЛСАН В.Ф. Ненаховой. Большую помощь в подготовке рукописи к печати оказала Е.В. Корнева. Всем им автор приносит благодарность.

*Ф.И. Тютюнова*

"Геологически мы переживаем сейчас выделение в биосфере царства разума, меняющего коренным образом и ее облик, и ее строение, — но о сфер ы" [36, с. 9].

## ВВЕДЕНИЕ

Вторая половина XX в. характеризуется появлением качественно новых проблем перед человечеством, так называемых глобальных проблем, обусловленных высокой интернационализацией производства, сложной взаимосвязью экономических, научно-технических и политических процессов в различных странах мира, быстро растущей масштабностью эколого-экономических явлений. В настоящее время выделяют две группы таких проблем [51].

К первой группе относят проблемы стабилизации международных отношений, прекращения гонки вооружений, перестройки международных экономических связей. Вторая группа объединяет проблемы оптимизации взаимоотношений человека и окружающей среды, обеспечения сырьем и продовольствием растущих потребностей человечества в условиях демографического взрыва, ограниченности легкодоступных сырьевых ресурсов, активизации воздействия человека на окружающую среду.

Сложность решения указанных проблем состоит в том, что в настоящее время природными ресурсами становятся поверхностные и подземные воды, а земная кора — средой обитания человека, его инженерно-хозяйственная деятельность ведет за собой такие отрицательные последствия для биосферы, комплексный учет которых крайне затруднен:

- 1) сокращение запасов невозполняемых и видового состава возобновляемых природных ресурсов;
- 2) сокращение эксплуатационных запасов и ухудшение качества подземных вод, восстановление которых естественным путем происходит в течение жизни нескольких человеческих поколений;
- 3) введение в природные геохимические процессы соединений, не имеющих себе аналогов в природной обстановке;
- 4) возникновение необратимых изменений гидрогеологических, геохимических, инженерно-геологических условий при высоких скоростях техногенных преобразований верхней части гидrolитосферы;
- 5) расширение масштабов техногенного воздействия на гидrolитосферу от локального до регионального и глобального.

Ответом мировой науки на возникшие проблемы было широкое развитие исследований по сохранности экосистем, охраны биосферы в целом и отдельных входящих в нее геосфер (атмосферы, гидросферы, литосферы) от загрязнения и других видов техногенного воздействия. Рост техногенного давления на гидrolитосферу в условиях интенсивного загрязнения

поверхностных вод заставил гидрогеологов обратить пристальное внимание на проблему охраны подземных вод от загрязнения и истощения. С учетом того, что в 2000 г. население земного шара будет потреблять около 50% всех запасов пресных вод устойчивого подземного и поверхностного стока [129], значение своевременного решения указанной проблемы трудно переоценить.

Широкое развитие процессов и явлений в гидrolитосфере под воздействием техногенных факторов, когда "хозяйственная и промышленная деятельность человека по своему масштабу и значению сделалась сравнимой с процессами самой природы" [224, с. 297], привело к появлению нового направления в гидрогеологии — *гидрогеохимии техногенеза*, способного внести большой вклад в реализацию рассматриваемых проблем. В настоящее время оно находится на стадии накопления эмпирического материала. В данной книге нами впервые поставлена задача обоснования этого направления как области гидрогеологии, изучающей закономерный процесс геохимической эволюции гидrolитосферы в эпоху перехода биосферы в ноосферу в условиях геологической значимости научной мысли человечества, овеществленной его социальным трудом. Основой такого направления являются идеи академика В.И. Вернадского о ноосфере как новом эволюционном состоянии биосферы, теория геохимии техногенеза академика А.Е. Ферсмана, развившего идеи В.И. Вернадского, достижения современной гидрогеохимии и ряда смежных наук.

Величайшей заслугой В.И. Вернадского является открытие эволюции организованности биосферы как процесса, где "наука есть проявление действия в человеческом обществе совокупности человеческой мысли" [36, с. 38]; обоснование закономерного возрастания значимости геологической деятельности человечества в истории Земли и в последующей эволюции геосфер, образующих биосферу. Представление о техногенезе как об одном из гипергенных процессов эволюции земной коры впервые было введено и обосновано академиком А.Е. Ферсманом. В своем фундаментальном труде "Геохимия" он писал: "Техногенез — совокупность геохимических и минералогических процессов, вызываемых технической (инженерной, горно-технической, химической, сельскохозяйственной) деятельностью человека" [224, с. 286]. Современная геологическая деятельность человека, характеризующаяся глобальными масштабами, высокими скоростями и разнообразием форм проявления, способствовала расширению понятия "техногенез". С позиций современного уровня знаний под техногенезом следует понимать совокупность геохимических, гидрогеохимических, физико-химических, биохимических процессов, протекающих в биосфере под воздействием инженерно-хозяйственной деятельности человека.

Значимость геохимии техногенеза в первом приближении была обоснована академиком А.Е. Ферсманом: "... природные геохимические законы распределения и концентрирования элементов сравнимы с законами геохимии, т.е. химическими преобразованиями, вносимыми промышленностью и сельским хозяйством" [224, с. 297]. Современный уровень науки позволяет сформулировать основную задачу гидрогеохимии техногенеза. Она состоит в изучении поведения химических элементов в различных термодинамических и физико-химических условиях гидrolитосферы под воздействием техногенных факторов. Если геохимия природных подземных

вод исследует историю элементов в подземной гидросфере, охватывающую миллионы лет, то гидрогеохимия техногенеза их современную историю.

Гидролитосфера является одной из лабильных частей биосферы. Воздействие на нее техногенных факторов приводит к техногенной метаморфизации подземных вод, которая характеризуется сложными эколого-экономическими последствиями. Поэтому в данной книге главное внимание уделено следующим вопросам: обоснованию эволюции размеров зоны техногенного давления на гидролитосферу и основных ее геохимических показателей; формированию химического состава загрязненных подземных вод как следствия глобальных и региональных техногенно-геохимических преобразований; закономерностям техногенной метаморфизации подземных вод с использованием впервые формационного и структурно-тектонического подходов; физико-химическим и биохимическим процессам техногенной метаморфизации, элементарной составляющей которых является миграционная форма ингредиента; особенностям формирования химического состава загрязненных подземных вод в промышленно-урбанизированных и сельскохозяйственных районах; основам гидрогеохимического мониторинга как составной части комплексного мониторинга биотехносферы, отвечающего уровню организованности биосферы в современный период.

ГИДРОЛИТОСФЕРА  
В ПЕРИОД ПЕРЕХОДА БИОСФЕРЫ  
В НООСФЕРУ

*Глава I*

ЭВОЛЮЦИЯ ГИДРОЛИТОСФЕРЫ  
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА

Изучение изменений геологической среды под воздействием антропогенного фактора, особенно в последнее тридцатилетие, показало масштабность происходящих процессов. Глобальный характер антропогенных изменений свидетельствует о формировании нового эволюционного состояния отдельных сфер Земли, и прежде всего гидrolитосферы, как лабильной части биосферы. Развивая учение о биосфере, В.И. Вернадский писал: "... геохимическое воздействие человечества... стало необыкновенно интенсивным и разнообразным. Мы видим все более яркое влияние сознания и коллективного разума человека на геохимические процессы" [34, с. 215].

Конец XIX и начало XX столетий ознаменовались появлением ряда работ, характеризующих деятельность человека как геологического фактора [33, 132, 279]. Однако лишь В.И. Вернадскому удалось обосновать движущую силу геологической (в том числе геохимической) деятельности человека и ее роль в эволюции геосфер. Рассматривая эволюцию биосферы как совокупную эволюцию тропосферы, гидросферы и верхней части литосферы, В.И. Вернадский пришел к исключительно важному выводу о существовании закономерного процесса перехода биосферы в качественно новое состояние — ноосферу — сферу разума, ускоряющего интенсивность геологических процессов. Под ноосферой он понимал геологическую область жизни, преобразуемую человеком.

Переписка 1918—1944 гг. известного советского геолога Б.Л. Личкова с В.И. Вернадским свидетельствует о том, что к научной идее о ноосфере как новом этапе развития биосферы В.И. Вернадский пришел в 1936 г. В письме к Б.Л. Личкову от 15 ноября 1936 г. он писал: "Ввожу новое понятие "ноосферы", которое предложено Леруа в 1929 году и которое позволяет ввести исторический процесс человечества как биопродолжение биогеохимической истории живого вещества" [37, с. 185]. Первая попытка обоснования этого понятия была сделана В.И. Вернадским в 1936 г. в работе "Основные понятия биогехимии", которая, однако, не была опубликована (письмо В.И. Вернадского из Карлсбада от 7 сентября 1936 г.). Отдельные фрагменты эмпирических обобщений, характеризующих ноосферу как закономерный этап эволюции биосферы, впервые были опубликованы лишь в 1939 г. в очерках "О коренном материально-энер-

гетическом отличии живых и косных естественных тел биосферы”, “О состоянии пространства в геологических явлениях Земли. На фоне роста науки XX столетия”, “Химическое строение биосферы Земли и ее окружения”. В 1944 г. была опубликована всем хорошо известная статья “Несколько слов о ноосфере”. Монография “Научная мысль как планетное явление”, ядро которой составляет неопубликованный очерк “Научная мысль как геологическое явление”, стала творческим итогом его исследований о месте и роли геологической деятельности человека в эволюции биосферы [36]. Столь обширные творческие обобщения огромного эмпирического материала позволили В.И. Вернадскому впервые обосновать положение о том, что “основной геологической силой, создающей ноосферу, является рост научного знания” [36, с. 35].

Развивая учение В.И. Вернадского о ноосфере с современных научных позиций, мы выделяем три основных этапа в истории биосферы, а следовательно, и гидrolитосферы на протяжении позднего плейстоцена и голоцена. Они различаются по степени воздействия человека на окружающую среду. Начало первого этапа относится ко времени освоения человеком огня, примерно 80–100 тыс. лет назад [36]. Оно определялось развитием рода *Homo*, выделением и ростом численности вида *Homo sapiens*, его расселением по планете. На рубеже IV–III тысячелетий до н.э. начался второй этап эволюции, когда взаимоотношения человека с окружающей средой обуславливались процессами социального становления человечества и превращения *Homo sapiens* в *Homo sapiens faber*. Этому этапу соответствует и становление научной мысли, возникновение первых научных центров человечества, элементов научной информации. Однако наибольшее ускорение темпов эволюции биосферы и гидrolитосферы отмечается на третьем этапе, начиная с XVIII столетия. Третий этап характеризуется полным расселением *Homo sapiens faber* по планете, быстрым ростом науки, ее влияния на все сферы жизнедеятельности человека. На этом этапе переход человечества в XX столетие сопровождался, по выражению В.И. Вернадского, взрывом научного творчества, середина его ознаменовалась научно-технической революцией. “Биосфера XX столетия превращается в ноосферу, создаваемую прежде всего ростом науки, научного понимания и основанного на ней социального труда человечества” [36, с. 31].

В первом приближении в эволюции биосферы на протяжении указанного выше отрезка четвертичного периода мы выделяем три стадии перехода к ноосфере: биотехносфера<sup>1</sup>, ноотехносфера и ноокосмосфера. Стадия биотехносферы охватывает все три этапа эволюции биосферы, рассмотренные выше, причем первый этап является латентным периодом ее развития. Формирование биотехносферы завершается в настоящее время. Для нее характерно сочетание стихийного и сознательного, отрицательного и положительного влияния деятельности человека на окружающую среду. Геологическая деятельность его расширяется от локальных до региональных и глобальных масштабов, что является следствием становления науки как производительной силы общества.

Отличительная особенность стадии ноотехносферы состоит в том, что геологическая деятельность человека будет всецело направляться и контро-

<sup>1</sup> Термин “биотехносфера” введен академиком А.В. Сидоренко [193].

Таблица 1

Основные показатели развития биотехносферы и зоны антропогенного влияния на гидrolитосферу

Этап развития биотехносферы	Время, тыс. лет	Показатели развития биотехносферы		
		мощность, км	средняя скорость изменения мощности в б, м/год	население, млн. человек
1-й	96	0,0л	0,00л	10
2-й	5,7	0,25	0,04	720
3-й				
1700—1900 гг.	0,2	1,05	4,0	1650
1901—1950 гг.	0,05	11,60	211	2513
1951—1985 гг.	0,035	240,00	6811	4720

Примечание. Таблица составлена по материалам [15, 94, 126а, 156, 320, 324, 326, 330, 331, 333, 334, 347, 348].

лироваться достижениями научно-технической мысли. Элемент стихийности, типичный для биотехносферы, исчезнет. Научная мысль станет планетным явлением в полном смысле этого слова. На стадии ноокосмосферы научная мысль будет космическим явлением. Выходу научной мысли за пределы нашей планеты способствуют быстрые темпы развития космонавтики, средств связи, создание новых видов энергии.

Биотехносфера заслуживает более пристального внимания, так как ее формирование сопровождается ростом техногенного влияния на гидrolитосферу. Анализ современной геологической деятельности человека позволяет выделить главные ее особенности, которые в равной степени относятся и к гидrolитосфере: 1) перемещение человеком огромных масс твердых, жидких и газообразных веществ Земли; 2) наличие геохимических циклов с участием новых неорганических, металлоорганических и органических соединений, не имеющих себе аналогов в природной обстановке; 3) активная роль в этих циклах живого вещества, сопровождающаяся возникновением новых, до сих пор неизвестных мутаций в среде микроорганизмов; 4) распространение человеком живого вещества в области существования косных систем литосферы, гидросферы, атмосферы и космоса и создание биокосных систем; 5) неравновесность процессов перераспределения вещества; 6) создание новых видов пород — так называемых антропогенных отложений; 7) высокие скорости техногенных преобразований по сравнению с природными процессами; 8) создание и использование новых видов энергии; 9) влияние человеческой индивидуальности на ход геологической истории Земли.

В отличие от биосферы, где живое вещество выступает как совокупность живых организмов, а значимость одного индивида пренебрежимо мала, в биотехносфере, в современный период ее развития, "отдельный индивид живого вещества, людской совокупности — крупная личность — ученый, изобретатель, государственный деятель — может иметь основное, решающее и направляющее значение, проявляться как геологическая сила.

плотность населения на 1 км <sup>2</sup>	Показатели развития зоны антропогенного влияния на континентальную гидrolитосферу		Показатели развития зоны антропогенного влияния на океаническую гидrolитосферу	
	средняя мощность, км	скорость изменения мощности $v_{\Gamma}^k$ , м/год	средняя мощность, км	скорость изменения мощности, $v_{\Gamma}^o$ , м/год
0,1	до 0,01	0,00 <i>n</i>		
5,2	0,20	0,04		
12,1	0,8	3,0		
18,5	1,6	0,80	0,80	40,0
35,5	7,5	168,5	4,00	91,4

Такое проявление индивидуальности ... есть новое планетное явление” [35, с. 6].

Эволюция биотехносферы сопровождалась непрерывными изменениями ее размеров и мощности зоны антропогенного влияния на гидrolитосферу. При этом необходимо подчеркнуть, что на протяжении длительного периода антропогенное влияние на гидrolитосферу отмечалось только в пределах континентов. Лишь в XX столетии геологическая деятельность человека стала охватывать гидrolитосферу Мирового океана. В табл. 1 приведены данные, характеризующие развитие биотехносферы и зоны антропогенного влияния на континентальную и океаническую гидrolитосферу. Они показывают, что практически на первом этапе формирования биотехносферы влияние антропогенного фактора не распространялось за пределы первого десятка метров, что определялось примитивным уровнем деятельности человека. При этом влияние на подземную гидросферу ограничивалось первыми метрами горизонтов грунтовых вод при каптаже их колодцами. На втором этапе размеры биотехносферы и зоны антропогенного влияния на гидrolитосферу континентов в основном обуславливались средней глубиной добычи полезных ископаемых (150–200 м) и высотой приземного слоя тропосферы (~ 50 м), в пределах которого сказывалось сжигание топлива и постушение пыли и газов от производства отдельных ремесел [126 а, 326]. В первом приближении можно сказать, что конец второго этапа знаменует начало собственно техногенеза, сопровождающегося ростом техногенного давления на гидrolитосферу. На втором этапе влияние техногенеза полностью распространилось на пластовые воды зоны интенсивного водообмена.

На протяжении третьего этапа развития биотехносферы и гидrolитосферы четко выделяются три подэтапа. Первый подэтап охватывает период становления науки – 1700–1900 гг. Второй подэтап – 1901–1950 гг. – в целом характеризуется взрывом научного творчества, исключая периоды первой и второй мировых войн. Третий подэтап – с 1951 г. – отмечен на

учно-технической революцией. К 1900 г. размеры биотехносферы достигают в среднем 1050 м, а зоны антропогенного влияния на гидролитосферу континентов 800 м. Они определяются мощностью слоя тропосферы (до 250 м), в котором проходило перемещение промышленных пылегазовыбросов, и глубиной интенсивной шахтной добычи твердых полезных ископаемых (700–800 м) [279]. К концу 1900 г. средняя глубина нефтегазодобычи составила 420 м [126 а]. Отсюда следует, что к началу XX столетия влияние антропогенного фактора достигло пластовых вод зоны замедленного водообмена.

1901–1950 гг. характеризуются резким скачком в развитии биотехносферы. Ее размеры достигают 11,6 км, что явилось главным образом следствием открытия атомной энергии, испытания атомной бомбы в США (16 июля 1945 г. в Аламогордо, штат Нью-Мексико) и атомной бомбардировки японских городов Хиросимы и Нагасаки (6 и 9 августа 1945 г.). В связи с этим верхний предел биотехносферы поднялся до 10 км. Нижний предел опустился до глубины 1600 м, что в основном обуславливалось развитием нефте- и газодобычи. В рассматриваемый период влияние антропогенного фактора распространилось на горизонты и комплексы крепких рассолов зоны весьма замедленного водообмена в пределах платформенных областей.

На протяжении 1951–1985 гг. темпы развития биотехносферы и зоны антропогенного влияния на гидролитосферу усиливаются. Биотехносфера достигает небывалых до сего времени размеров – 240 км, а указанная зона в пределах континентов 7,5 км. В этот период начинается формирование зоны антропогенного влияния на гидролитосферу Мирового океана. Такая активизация эволюции явилась следствием, с одной стороны, открытия термоядерной энергии и испытания водородных бомб на высотах 100–200 км [94], с другой – прогресса в технике и технологии глубокого и сверхглубокого бурения. В современных условиях антропогенное влияние на литосферу распространяется до глубин 11,5–12 км. Мощность зоны антропогенного влияния на подземную гидросферу определяется глубинами разработки газовых и газоконденсатных месторождений. Характерной особенностью рассматриваемого периода является распространение влияния антропогенного фактора за пределы области существования гравитационных вод.

Материалы табл. 1 показывают, что на первых двух этапах развития биотехносферы скорость изменения ее мощности ( $v_{\text{б}}$ ) и размеров зоны антропогенного влияния на гидролитосферу ( $v_{\text{г}}$ ) практически совпадали и целиком обуславливались ростом численности *Homo sapiens*. Возрастные изменения численности человечества на 5 порядков и плотности его расселения в 52 раза примерно в течение 100 тыс. лет привело к увеличению  $v_{\text{б}}$  и  $v_{\text{г}}^{\text{к}}$  (на континентах) на два порядка. Однако на третьем этапе рассматриваемые факторы отходят на второй план. Так, в период 1700–1900 гг.  $v_{\text{б}}$  и  $v_{\text{г}}^{\text{к}}$  возрастают в 100 раз, а народонаселение и его плотность только в 2,2–2,4 раза. На протяжении 1901–1985 гг. скорость изменения мощности биотехносферы более чем на порядок превышает  $v_{\text{г}}^{\text{к}}$ . В этот период особенно проявляется роль науки как производительной силы общества и движущей силы эволюции биотехносферы. Об этом свидетельствуют следующие факты. В 1901–1950 гг.  $v_{\text{б}}$  увеличивается в 52 раза, а  $v_{\text{г}}^{\text{к}}$  – в

5,1 раза на фоне возрастания численности населения мира в 2,3 раза, а его плотности — в 1,5 раза. На протяжении 1951–1985 гг.  $v_6$  увеличилось в 32,3 раза, а  $v_r^k$  — в 10,5 раза при росте народонаселения и плотности примерно в 2 раза. Таким образом, если для достижения скорости наращивания мощности зоны антропогенного влияния на гидrolитосферу континентов, равной 3,5 см/год, потребовалось более 100 тыс. лет под воздействием демографических факторов, то в период становления науки — 4,3 дня, в период взрыва научного творчества — 19 ч, а в период научно-технической революции — только 1,8 ч. Эти различия выразились в том, что для охвата антропогенным влиянием зоны интенсивного водообмена необходимо было более 100 тыс. лет, замедленного водообмена 130 (платформы) — 250 лет (складчатые области), пассивного 12–55 лет, весьма пассивного водообмена 3–5 лет.

Как видно из табл. 1, формирование зоны антропогенного влияния на гидrolитосферу в границах Мирового океана протекает с исключительно высокими скоростями (40–91 м/год) и неразрывно связано с достижениями научно-технического прогресса в технике и технологии бурения. Ее зарождение началось с разведки нефтегазовых месторождений внутренних морей в 30-х годах XX столетия, продуктивность которой достигла максимума в конце 60-х и 70-х годах, чему в немалой степени способствовали последствия энергетического кризиса 70-х годов. К настоящему времени в пределах акватории Мирового океана открыто более 1700 месторождений нефти и газа [126]. Добыча природных углеводородов сейчас ведется на глубинах до 4 км (на глубинах моря до 360 м). Поисковое бурение достигло глубины 4,41 км при глубине моря 1965 м [66]. Наиболее активное влияние техногенеза на подземную гидросферу отмечается в границах шельфа Атлантического, Тихого и Индийского океанов [140].

В связи с изложенным выше особый интерес представляет формирование зоны антропогенного влияния на гидrolитосферу в условиях научно-технической революции, стимулирующей интенсивное развитие техногенеза. Последнее дает основание говорить о рассматриваемой зоне как о зоне техногенного давления на гидrolитосферу. Накопленный к настоящему времени эмпирический материал наиболее полно характеризует эту зону лишь в пределах континентальной гидrolитосферы, которая, несомненно, отличается более высокими техногенными нагрузками. Детальный анализ статистических данных, отражающих ретроспективу, современное состояние и перспективу эколого-экономического развития мира, и результатов геолого-гидрогеологических исследований по проблеме охраны окружающей среды позволили нам впервые установить особенности ее формирования и количественно оценить масштабы техногенно-геохимических преобразований.

Формирование зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы протекает дифференцированно. Такая дифференциация наблюдается лишь в XX столетии. В настоящее время четко выделяются четыре подзоны (табл. 2). Они различаются по видам и масштабу техногенного воздействия, механизму поступления ингредиентов, характеру и глубине изменений природных гидрогеологических условий.

Подзона I была когда-то зародышем всей зоны техногенеза. Она имеет мощность до 300 м. Ее размеры определяются главным образом макси-

Таблица 2

## Основные показатели зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы

Подзона	Виды техногенного воздействия	Виды техногенных изменений	Характер техногенных изменений гидрогеологических обстановок
Глубина, м			
1	2	3	4
I 300	Отбор пресных вод Изъятие твердых полезных ископаемых Строительство и эксплуатация подземных инженерных сооружений Эксплуатация наземных накопителей жидких и твердых отходов Захоронение твердых отходов	Сокращение эксплуатационных запасов пресных вод Сокращение запасов твердых полезных ископаемых Загрязнение подземных вод, пород зоны аэрации, водоносных горизонтов и комплексов Образование техногенных водоносных горизонтов Формирование техногенных отложений Сдвигение горных пород Активизация техногенных геодинамических процессов	Изменение пластового давления Изменение водопродвижающих свойств пород Изменение соотношений областей питания и разгрузки водоносных горизонтов Инфильтрационное поступление загрязняющих компонентов Понижение границы окислительно-восстановительных процессов Формирование техногенных микробиоценозов Активизация физико-химических и биохимических процессов
II 300–2500	Изъятие твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых Изъятие минерализованных пластовых вод в процессе добычи полезных ископаемых Изъятие промышленных минеральных вод Закачка сточных и природных вод Захоронение твердых отходов Нагнетание сжатых природных газов	Сокращение естественных запасов пластовых вод Сокращение запасов твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых Загрязнение пластовых вод и водоносных пород Формирование линз техногенных вод Сдвигение горных пород Техногенная литификация пород Изменение состава природных газов в процессе эксплуатации газовых месторождений	Изменение термобарических условий Изменение характера гидравлической связи между водоносными горизонтами Изменение водопродвижающих свойств пород Отжатие поровых растворов из пород региональных и локальных водоупоров Инфлуационное поступление загрязняющих компонентов Поступление газов атмосферного генезиса Дегазация пластовых вод и пород Изменение окислительно-восстановительных условий Формирование техногенных микробиоценозов и генерация техногенных газов Активизация физико-химических и биохимических процессов

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4
III 2500–5000	Изъятие жидких и газообразных полезных ископаемых Изъятие пластовых вод в процессе нефтегазодобычи Закачка сточных и природных вод Нагнетание сжатых природных газов	Сокращение естественных запасов пластовых вод Сокращение запасов жидких и газообразных полезных ископаемых Изменение состава природных газов в процессе разработки газовых месторождений Загрязнение подземных вод и пород Формирование линз техногенных вод	То же, что и для II подзоны
IV 5000–7500	Изъятие газа и газоконденсата	Сокращение запасов газообразных полезных ископаемых	Снижение пластового давления Дегазация вод и пород Изменение водопроводящих свойств пород

Примечание. При составлении таблицы использованы материалы [1, 55, 78, 88, 90, 96, 113, 156, 164, 190, 227, 236] и результаты исследований автора.

мальной суммарной мощностью водоносных горизонтов и комплексов, загрязняемых при инфильтрационном поступлении ингредиентов; глубиной открытых разработок полезных ископаемых и применения геотехнологических способов их добычи, резко нарушающих природные гидрогеологические условия; глубиной заложения подавляющего большинства подземных инженерных сооружений (до 300 м) [236], существенно влияющих на режим подземных вод. К 2000 г. ожидается увеличение ее мощности до 500 м. Как видно из табл. 2, в I подзоне производится добыча преимущественно твердых полезных ископаемых. Основным техногенно-геохимическим фактором ее формирования является инфильтрационное поступление загрязняющих компонентов, что приводит к сокращению запасов кондиционных пресных подземных вод.

Снижение гидростатического давления при отборе пресных вод для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения, при осушении пород в процессе разработки твердых полезных ископаемых, строительстве и эксплуатации подземных инженерных сооружений вызывает существенные изменения в соотношении областей питания и разгрузки как грунтовых, так и пластовых вод. Эти изменения носят не только локальный, но и региональный характер, причем нередко сопровождаются значительной сработкой естественных запасов водоносных горизонтов. Осушение водоносных пород стимулирует поступление атмосферного кислорода, понижение границы окислительных процессов и мобилизации химических компонентов пород. В то же время локальное повышение гидростатического давления, особенно в результате инфильтрации сточных

вод, приводит к формированию техногенных водоносных горизонтов в слабопроницаемых отложениях, что наиболее типично для промышленных зон городов и городских агломераций (подробнее см. главу VII). Формирование техногенных водоносных горизонтов, как и техногенных отложений, наблюдается только в I подзоне. Следствием интенсивной подземной добычи полезных ископаемых является сдвигание горных пород, сопровождающееся значительным увеличением их трещиноватости. Техногенные изменения гидрогеологических условий приводят к активизации таких геодинамических процессов, как карст, суффозия, оползни; к возникновению и последующему развитию процессов техногенного литогенеза.

Подзона II приурочена к интервалу глубин 300–2500 м (мощность 2200 м). Нижняя ее граница обусловлена средней предельной глубиной шахтных разработок твердых полезных ископаемых (угля, руд черных и цветных металлов). В настоящее время добыча каменного угля ведется на глубинах до 1500 м, руд черных и цветных металлов — в среднем до 1800 м, а в перспективе соответственно по 1800 и 2500 м [9, 120, 125, 164]. Во II подзоне осуществляется добыча твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых. Разработка твердых полезных ископаемых сопровождается сдвиганием пород, осушением водоносных пород и водоупоров, загрязнением подземных вод продуктами техногенной метаморфизации осушенных толщ. Кроме того, происходит загрязнение вод одних горизонтов водами других при прорывах дренажных сооружений. Для II подзоны характерно загрязнение подземных вод при заводнении нефтегазовых месторождений и захоронении сточных вод. На отдельных месторождениях наблюдается образование линз техногенных вод в результате утечек бурового раствора. Основным техногенно-геохимическим фактором формирования II подзоны является инфлуационное поступление загрязняющих компонентов.

Добыча полезных ископаемых и захоронение сточных вод сопровождаются значительными изменениями термобарических условий. В районах добычи твердых полезных ископаемых и эксплуатации нефтегазовых месторождений на истощение преобладает тенденция снижения гидростатического давления. При использовании так называемых "вторичных" методов повышения нефтеотдачи (закачка воды, газа) в той или иной мере происходит восстановление пластового давления, а при захоронении особо токсичных промстоков — его увеличение. Рост пластового давления также отмечается при аварийном прорыве нагнетающих скважин или некачественном тампонаже затрубного пространства и поступлении закачиваемых вод в напорный водоносный горизонт. Варьирование пластового давления вызывает соответствующие изменения гидравлической связи между водоносными горизонтами. Снижение его стимулирует дегазацию пластовых вод и пород, процессы их техногенной литификации. Изменение температурных условий во II подзоне обычно связано с нагнетанием в шахты охлажденного воздуха, вод с пониженной температурой при заводнении нефтегазовых месторождений и горячих промстоков; пароводяной смеси для повышения нефтеотдачи (до глубины 1500 м); с протеканием экзотермических процессов при использовании отдельных видов химических реагентов для повышения производительности скважин. Изменения пластового давления при разработке газовых месторождений нередко вызывают

изменения в качественно-количественном составе природных газов [113].

Подзона III имеет максимальную мощность 2500 м (глубина 2500–5000 м). Ее предельная глубина определяется положением термической границы нефте- и газонакопления, которая в зависимости от структурно-тектонической принадлежности региона находится на глубинах 4000–5000 м [179]. Указанная граница выделяет III подзону в подзону добычи только жидких и газообразных углеводородов. В связи с этим основные техногенные изменения гидрогеологических условий здесь вызваны изъятием углеводородов и сопутствующих пластовых вод, закачкой природных и сточных вод или сжатых газов с целью поддержания пластового давления в процессе разработки месторождений, а также захоронения особо токсичных сточных вод. Главным техногенно-геохимическим фактором формирования III подзоны является инфлюационное поступление загрязняющих компонентов. Для рассматриваемой подзоны характерны те же тенденции техногенных изменений природных гидрогеологических условий, что и для II подзоны в регионах нефте- и газодобычи (см. табл. 2). Однако здесь эти изменения имеют свою специфику, которая определяется прежде всего более высокими исходными значениями пластовых температур и давления.

Подзона IV в настоящее время распространена до глубины 7500 м – современной предельной глубины добычи углеводородов [44]. Ее мощность не превышает 2500 м. В отдаленной перспективе граница подзоны опустится до глубин 11–14 км, являющихся предельной границей возможного нахождения природных углеводородов [67]. Техногенные изменения гидрогеологических условий в этой подзоне связаны с добычей лишь газа и газоконденсата. Формирование IV подзоны практически началось в 70-х годах нашего столетия, хотя первые поиски сверхглубоких месторождений относятся к концу 30-х годов [110, 155]. Исследования техногенных изменений гидрогеологических условий только начаты, и поэтому сейчас нет достаточного материала для соответствующих обобщений. Можно лишь сказать, что основное формирование IV подзоны развернется в XXI столетии.

Сопоставление рассматриваемых подзон по характеру изменений гидрогеологических обстановок показывает, что техногенные воздействия в каждой из них вызывают изменения окислительно-восстановительных условий и мобилизацию компонентов пород. Важной особенностью современного техногенеза являются формирование техногенных микробиоценозов и интенсификация геохимических процессов.

В табл. 3 приведены обобщенные показатели состояния и развития каждой подзоны техногенеза. Данные таблицы показывают, что выделенные подзоны существенно различаются по величине геологических запасов подземных вод, по природным термобарическим условиям и пористости водоносных пород, определяющей не только суммарный объем природных вод, заключенных в породах, но и их подвижность. Параметры начального состояния (природные условия) отражают существование двух главных тенденций – роста температуры и давления с глубиной и уменьшения пористости водоносных пород. В техногенных условиях проявляются следующие особенности изменений отмеченных выше парамет-

0564

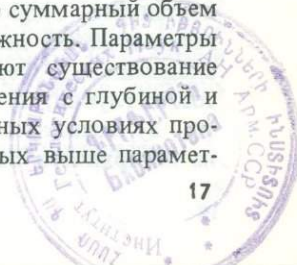


Таблица 3

## Основные параметры зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы

Подзона техногенеза Глубина, м	Зона водообмена	Объем природных вод, млн. км <sup>3</sup>	Природные условия пласта	
			t, °C	
1	2	3	4	
I 0–300	Интенсивного, верхняя часть замедленного	4,9	+4 ÷ +30 +9,3	
II 300–2500	Замедленного, верхняя часть пассивного	21,2	+30 ÷ +115 +54,5	
III 2500–5000	Пассивного	18,4	+60 ÷ +180 +98,9	
IV 5000–7500	Перегретых вод	5,6	+100 ÷ +250 +152,7	

Примечания. 1. Таблица составлена по материалам [67, 74, 79, 92, 110, 146, 161, 163, 172а, 225] и по результатам исследований автора. 2. В графе 4 даны суммарные запасы свободных и физически связанных вод. 3. В графах 5 и 7 в числителе —

ров. Роль температурных изменений в I подзоне незначительна. Поля повышенных температур имеют, как правило, локальное распространение. Значимость изменений пластовых температур возрастает во II и III подзонах. В условиях современного техногенеза отмечается общая тенденция снижения пластового давления и его частичного восстановления во II и III подзонах. Техногенные изменения пористости водоносных пород происходят следующим образом. В I подзоне наблюдается как ее увеличение, так и уменьшение (см. табл. 3). Для II–IV подзон характерно увеличение пористости пород, что в первую очередь связано с применением химических реагентов для повышения производительности скважин и с агрессивными свойствами закачиваемых вод.

Завершая общую характеристику зоны техногенного воздействия на гидrolитосферу континентов, следует отметить, что ее подзоны различаются по направленности техногенно-геохимического потока. В I подзоне преобладает латеральный поток. Подзона II отличается наличием как латерального техногенно-геохимического потока в верхней ее части, так и вертикально направленного — в нижней части. В III и IV подзонах доминирует вертикальный техногенно-геохимический поток.

Изменения химического состава подземных вод зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы обуславливаются главными тенденциями геохимической деятельности человека. Основывая геохимию техногенеза, академик А.Е. Ферсман выделил три ее вида [224]: 1) извлечение элементов из глубин; 2) перераспределение элементов недр на земной поверхности; 3) сельскохозяйственная и инженерная перегруппировка элементов на поверхности Земли. Как видно из изложенного выше, к этому следует

Природные условия пласта		Техногенные условия пласта		
$P$ , МПа	пористость пород ( $n$ ), %	$\Delta t$ , °C	$\Delta P$ , МПа	$\Delta n$ , %
5	6	7	8	9
0–3	$\frac{1 \div 55}{30}$	+5 ÷ +25	-2 ÷ +1	-40 ÷ +60
3–28	$\frac{4 \div 30}{20}$	-50 ÷ +50	-20 ÷ +4	-17 ÷ +60
28–50	$\frac{3 \div 26}{15}$	-30 ÷ +30	-40 ÷ +2	-15 ÷ +20
30–80	$\frac{2 \div 10}{3}$		-10 ÷ -50	-1 ÷ -7

интервал изменения величин, в знаменателе – среднее значение. 4. В графе 5 средние величины рассчитаны по С.И. Смирнову [195].

добавить четвертый вид – инженерное перераспределение химических элементов в верхней части литосферы, обусловленное захоронением твердых отходов, и пятый – перераспределение элементов в гидrolитосфере.

Для количественной оценки масштабов техногенных изменений гидrolитосферы нами впервые выполнены расчеты ее интегральных техногенно-геохимических показателей. К таким показателям мы относим изъятие полезных ископаемых и пустых пород, грунтовых и пластовых вод, их минеральной составляющей; дегазацию пород и отбираемых вод, поступление твердых и жидких отходов производства, удобрений и пестицидов. В табл. 4 приведены данные, характеризующие динамику добычи полезных ископаемых и пустых пород в период 1950–2000 гг. Из таблицы следует, что I подзона является главным источником твердых полезных ископаемых. Здесь добывается от 70 до 80% их массы. Среди них количественно выделяются природные строительные материалы: песок, гравий, строительный и отделочный камень (41–53%). В 1950–1980 гг. их добыча возросла в 3,7 раза, а в 2000 г. она достигнет<sup>2</sup> 15,7 млрд. т. Второе место по массе занимают руды черных и цветных металлов (14–18%) и третье – энергетическое сырье (уголь, горючие сланцы, торф). Доля последних не превышает 7–9,6%. Возрастание роли открытых разработок рудных месторождений способствовало росту суммарной добычи руд в I подзоне в 2,4 раза к 1980 г. В 2000 г. общий уровень их добычи достигнет 4,4 млрд.т. Более быстрыми темпами развивается добыча горючих ископаемых. За 30-летний период (1950–1980 гг.) она увеличилась в 2,7 раза, а в 2000 г. составит

<sup>2</sup> Здесь и далее гидрогеохимический прогноз на 2000 г. дан автором монографии.

Таблица 4

Динамика добычи полезных ископаемых и пустых пород в пределах зоны техногенеза континентальной гидротитосферы

Год	Полезные ископаемые				
	твердые				
	уголь, сланцы, торф	руды черных и цветных металлов	фосфатные и соленосные породы, самородная сера	нерудное химическое, металлургическое и керамическое сырье	природные строительные материалы
1	2	3	4	5	6
I подзона					
1950	441,4	1019,9	76,9	97,2	2307,1
	7,9	18,3	1,4	1,7	41,3
1970	1034,5	2020,5	245,2	299,7	4465,8
	9,6	18,8	2,3	2,8	41,6
1980	1196,0	2365,0	328,9	502,2	8557,2
	7,4	14,7	2,0	3,1	53,0
2000	2198,0	4390,3	467,1	1316,6	15679,1
	7,0	14,1	1,5	4,2	50,3
II подзона					
1950	1436,4	205,9			
	25,7	3,7			
1970	2106,4	568,2			
	19,6	5,3			
1980	2553,3	639,1			
	15,8	4,0			
2000	6100,6	1042,4			
	19,6	3,3			
III подзона					
1950					
1970					
1980					
2000					
IV подзона					
1980					
2000					

Полезные ископаемые				Пустые породы	
твердые	жидкие и газообразные			добыча угля и сланцев	добыча руд черных и цветных ме- таллов
всего	нефть	природный газ	всего		
7	8	9	10	11	12

И подзона

3942,5				845,8	312,6
70,6				52,8	19,5
8065,7				5567,9	1794,2
75,1				66,4	21,4
12949,3				8028,3	3029,3
80,2				64,9	24,5
24051,1				18741,1	8280,4
77,1				61,6	27,2

II подзона

1642,3	362,6	88,5	451,1	316,1	24,5
29,4	61,1	14,9	76,0	19,7	1,5
2674,6	1327,8	401,0	1728,8	568,7	88,5
24,9	52,4	15,8	68,2	6,8	1,1
3192,4	1564,3	427,0	1991,3	689,4	118,5
19,8	50,7	13,8	64,5	5,6	0,9
7143,0	4200,0	1133,5	5333,5	2135,2	265,6
22,9	47,2	12,8	60,0	7,0	0,9

III подзона

90,7	51,9	142,6
15,3	8,7	24,0
569,0	235,6	804,6
22,5	9,3	31,8
842,3	245,3	1087,6
27,3	8,0	35,3
2800,0	661,2	3461,2
31,5	7,4	38,9

IV подзона

6,8	6,8
0,2	0,2
94,5	94,5
1,1	1,1

Таблица 4 (окончание)

Год	Пустые породы				
	добыча фосфатных, соленосных пород самородной серы	добыча нерудного химического, металлургического сырья	добыча природных строительных материалов	всего	всего по подзоне
1	13	14	15	16	17
I подзона					
1950	67,1	33,0	1,8	1260,3	5202,8
	4,2	2,0	0,1	78,7	66,9
1970	265,4	101,6	3,6	7732,7	15798,4
	3,1	1,2	0,04	91,1	72,9
1980	330,1	172,7	6,8	11567,2	24516,5
	2,6	1,4	0,06	93,5	73,9
2000	527,8	477,8	12,5	28039,7	52090,8
	1,7	1,6	0,04	92,1	73,9
II подзона					
1950				341,5	2434,9
				21,3	31,3
1970				657,2	5060,6
				7,9	23,4
1980				807,9	5991,6
				6,5	89,0
2000				2400,8	14877,3
				7,9	21,1
III подзона					
1950				0,4	143,3
				0,02	1,8
1970				0,5	805,1
				0,02	3,7
1980				0,6	1088,2
				0,02	3,4
2000				1,2	3462,4
				0,02	4,9
IV подзона					
1980				0,1	6,9
					0,02
2000				0,3	94,8
					0,14

**Примечания.** 1. В основу расчетов данных таблицы положены материалы [1, 3, 7, 9, 16, 20, 38, 39, 40, 44, 49, 126, 133, 152, 155, 167, 172, 178, 181, 190, 203, 211, 227, 305, 307, 311–313, 330–332, 334]. 2. В графах 2–16 в числителе приведены величины в млн. т, в знаменателе даны проценты от суммарной добычи соответствующих твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых и пустых пород для каждого года; в графе 17 — проценты от суммарной добычи в пределах всей зоны техногенеза. 3. В графе 16 для IV подзоны приведены цифры, характеризующие изъятие пород при бурении поисково-разведочных и эксплуатационных нефтяных и газовых скважин, для III подзоны они учтены наряду с данными, представленными в графах 11 и 12. 4. Графа 5 отражает суммарную добычу асбеста, барита, бентонита, вермикулита, каолина, фуллеровой земли, диатомита, перлита, полевого шпата, слюды, флюорита, магнетита, пемзы, талька и пиррофиллита, гипса, известняка (непосредственно используемого в химической и металлургической промышленности). 5. В графе 6 показана суммарная добыча песка, гравия, строительного и отделочного камня (известняка, мрамора, гранита, диабазы, габбро и т.д.).

2,2 млрд.т. Общая добыча нерудных полезных ископаемых, являющихся промышленным сырьем, находится на уровне 4–5,5%. Для них характерны наиболее высокие темпы роста добычи. Так, за период 1950–1980 гг. добыча нерудного промышленного сырья возросла в 4–5 раз. В 2000 г. их масса составит 1,8 млрд. т.

Подзона I занимает также первое место по количеству извлекаемых пустых пород (78–93%). Их основную часть составляют пустые породы угольных и сланцевых месторождений (53–66%). В 1980 г. их абсолютная масса превысила 8 млрд.т, а в 2000 г. она увеличится до 18,7 млрд.т. Пустые породы разрабатываемых рудных месторождений составляют 20–27%. За период 1950–1980 гг. их добыча возросла примерно в 10 раз и в 2000 г. подойдет к 8,3 млрд. т. Наименьшее количество пустых пород извлекается в процессе добычи нерудного промышленного сырья и природных строительных материалов (см. табл. 4). Их доля в общей массе пустых пород не превышает 3,4–6,4%.

Подзона II выделяется по добыче жидких и газообразных углеводородов (60–76%). По абсолютной массе преобладает добыча нефти. С 1950 по 1980 г. добыча нефти из коллекторов II подзоны увеличилась с 0,36 до 1,6 млрд.т. В 2000 г. она прогнозируется на уровне 4,2 млрд. т. Добыча природного газа от общей массы извлекаемых углеводородов составляет 13–16%. За полувековой период она возрастет более чем в 12 раз и в 2000 г. достигнет 1,1 млрд.т.

Из числа твердых полезных ископаемых во II подзоне добываются каменный уголь, руды черных и цветных металлов. По массе преобладает добыча угля. Доля угля от общей массы твердых полезных ископаемых, извлекаемых в пределах всей зоны техногенеза, составляет 16–26%, рудного сырья 3,3–5,3%. На протяжении рассматриваемого периода добыча угля из II подзоны увеличится в 3,5 раза, а рудного сырья — в 5 раз. В 2000 г. добыча угля здесь составит 6,1 млрд. т, руд черных и цветных металлов — более 1 млрд.т.

Основная часть пустых пород извлекается из II подзоны в процессе шахтной добычи угля (см. табл. 4). Пустые породы рудных месторождений имеют меньшее значение. За период 1950–1980 гг. общее количество пустых пород, поступающих на поверхность Земли из II подзоны, возросло в 2,4 раза. В 2000 г. оно превысит 2,4 млрд.т.

Как отмечалось ранее, III подзона является источником только жидких

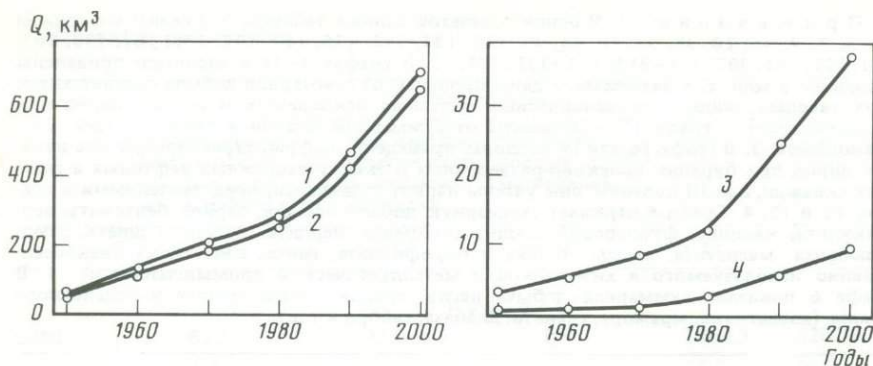


Рис. 1. Динамика водоотбора в пределах зоны техногенеза континентальной гидролитосферы

1 – всего; 2 – I подзона; 3 – II подзона; 4 – III подзона

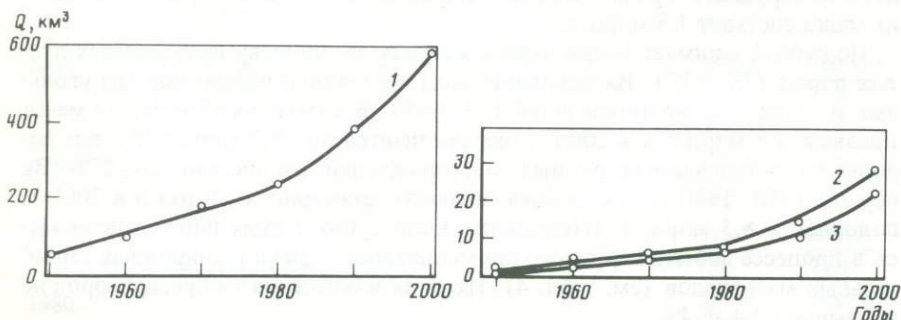


Рис. 2. Динамика дифференцированного водоотбора в пределах I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы

1 – питьевые воды; 2 – карьерные и шахтные воды угольных и сланцевых месторождений; 3 – воды рудных месторождений

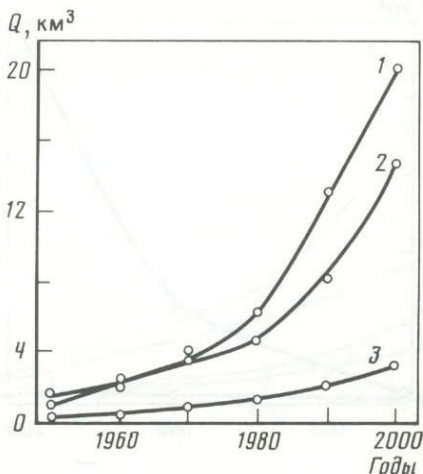
и газообразных углеводородов. Так же как и во II подзоне, добыча нефти здесь преобладает по массе над добычей природного газа. Добываемая нефть III подзоны составляет 15–32%, газ 7–9% от суммарной добычи жидких и газообразных углеводородов. Количество пустых пород, извлекаемых в процессе бурения поисково-разведочных и эксплуатационных скважин, в 1950–1980 гг. не превышало 0,6 млн.т. К 2000 г. ожидается удвоение этой величины.

Подзона IV находится в начальной стадии освоения. Добываемый отсюда природный газ в 1980 г. составлял лишь 0,2% от всей добычи углеводородов. Резкий скачок в добыче газа ожидается в 1990-х годах. По сравнению с 1980 г. она возрастет почти в 14 раз и превысит 94 млрд.т.

Сопоставление рассматриваемых подзон по добыче полезных ископаемых и пустых пород позволяет сделать следующие выводы. Основная часть горной массы извлекается из I подзоны (67–78%). Подзона II занимает второе место по добыче горной массы и первое на добыче нефти и газа (всего 19–31%). Подзона III находится на втором месте по добы-

Рис. 3. Динамика дифференцированного водоотбора в пределах II подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы

1, 3 — шахтные воды соответственно угольных и рудных месторождений; 2 — попутные воды нефтегазодобычи



че нефти и газа (1,8–5% от всей добычи). Значимость IV подзоны пока невелика.

Все подзоны техногенеза существенно различаются по интенсивности водоотбора. На рис. 1–4 показана динамика водоотбора в период 1950–2000 гг. (расчетные показатели взяты из работ [87, 128, 129, 141, 161, 227, 270]). На рис.1 видно, что наибольший водоотбор наблюдается из I подзоны. Основную часть отбираемых вод составляют пресные воды, используемые для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения (92–94%) (см. рис. 2). Подземные воды, откачиваемые в процессе карьерной отработки угольных, сланцевых и рудных месторождений, соответственно составляют 2,6–4,3, 0,03–0,1 и 2,7–3,6% от всего водоотбора из I подзоны. В 2000 г. суммарный водоотбор из I подзоны превысит  $650 \text{ км}^3$  (см. рис. 1).

Водоотбор из II подзоны примерно в 20 раз меньше, чем из I подзоны (см. рис. 1). Он складывается из откачиваемых шахтных вод угольных и рудных месторождений и попутных пластовых вод нефтяных и газовых месторождений (см. рис. 3). Воды угольных месторождений составляют 43–56%, нефтяных и газовых месторождений 36–47%, рудных месторождений 8–10%. В 2000 г. водоотбор из II подзоны достигнет  $37,4 \text{ км}^3$ .

Отбор пластовых вод из III подзоны в 1950 г. был в 10 раз меньше, чем из II подзоны. В последующие годы вплоть до 2000 г. он составляет 20–25% от всего водоотбора (см. рис. 1). В 2000 г. суммарный объем откачиваемых вод превысит  $9,8 \text{ км}^3$ . Более 99,9% пластовых вод III подзоны откачивается на нефтяных и нефтегазовых месторождениях (см. рис. 4). Попутные воды газовых и газоконденсатных месторождений составляют 0,02–0,08%.

Минимальный водоотбор характерен для IV подзоны. В 1980 г. он находился на уровне 21 тыс.  $\text{м}^3$ . В 2000 г. суммарный объем откачиваемых вод приблизится к 0,3 млн.  $\text{м}^3$  (см. рис. 4, б).

Особый интерес представляет оценка выноса минеральной составляющей при рассмотренном выше водоотборе. Здесь наблюдаются следующие особенности. Наибольший вынос минеральных солей происходит из III подзоны (рис. 5). За период 1950–1980 гг. он возрос в 10 раз и в 2000 г. превысит 2,5 млрд. т. Второе место занимает II подзона. В 1950–1980 гг. вынос минеральных солей при водоотборе из II подзоны увеличился в 20 раз. В 2000 г. он приблизится к 1,9 млрд. т. Третье место принадлежит I подзоне. К 1980 г. техногенный вынос минеральной составляющей

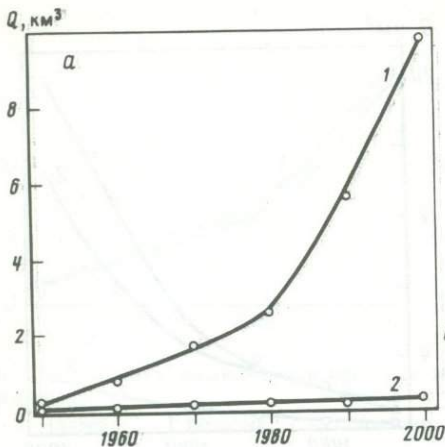
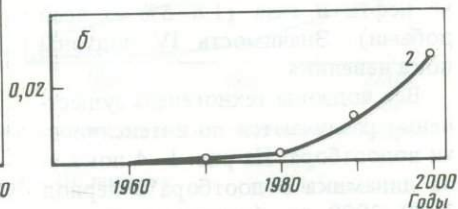


Рис. 4. Динамика дифференцированного водоотбора в пределах III (а) и IV (б) подзон техногенеза континентальной гидролитосферы

1 — при добыче нефти, 2 — газа и газоконденсата



шей подземных вод из I подзоны вырос в 6 раз. В 2000 г. он достигнет уровня 825 млн. т. Подзона IV пока характеризуется минимальным выносом растворенных минеральных веществ. В 1980 г. с попутными водами было изъято около 5,5 тыс. т солей. В 2000 г. интенсивность их техногенного выноса составит 75 тыс. т/год. В целом необходимо отметить, что суммарный вынос растворенных веществ из всей зоны техногенеза континентальной гидролитосферы исключительно высок. В 1950 г. он находился на уровне 0,19 млрд. т/год, в 2000 г. прогнозный показатель превысит 5,2 млрд. т.

Как отмечалось выше, техногенное воздействие на гидролитосферу сопровождается дегазацией пород и подземных вод. Наиболее высокая интенсивность дегазации отмечается при изъятии горной массы на угольных месторождениях (рис. 6). При карьерной добыче угля из I подзоны потери природного газа в 1950 г. составляли более 6,7 млн. т, в том числе 6,5 млн. т за счет дегазации угля и 0,2 млн. т за счет дегазации пустых пород. Прогнозные расчеты для I подзоны на 2000 г. показывают увеличение интенсивности техногенной дегазации до 28,7 млн. т газа в год, в том числе в результате дегазации добываемого угля 22,9 млн. т, пустых пород 5,8 млн. т (исходные расчетные показатели взяты из работы [76]). Наибольшие потери природного газа происходят при шахтной отработке угольных месторождений, которая ведется в пределах II подзоны. В 1950 г. они составили 36,3 млн. т газа, в том числе 34 млн. т при дегазации добытого угля, 2,3 млн. т при дегазации пустых пород. К 2000 г. интенсивность техногенной дегазации возрастет в 4,3 раза: потери газа за счет дегазации угля достигнут 145,4 млн. т, за счет дегазации пустых пород — 10,2 млн. т. Таким образом, потери природного газа из I подзоны на угольных месторождениях не превышают 15,6% от суммарной величины; 84,4% газа теряется из II подзоны.

Значительные потери природного газа происходят также в процессе водоотбора (рис. 7). В 1950 г. общий уровень техногенной дегазации подземных вод составлял 2,4 млн. т (расчетные показатели взяты из работ [114, 162]). В 1980 г. он превысит 14 млн. т, а в 2000 г. достигнет

Рис. 5. Динамика изъятия минеральной составляющей при водоотборе в пределах зоны техногенеза континентальной гидросферы

1 — всего; 2 — III подзона; 3 — II подзона; 4 — I подзона

$q$ , млн.т

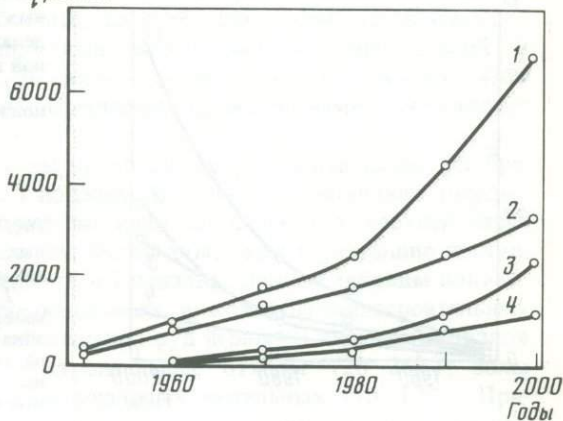
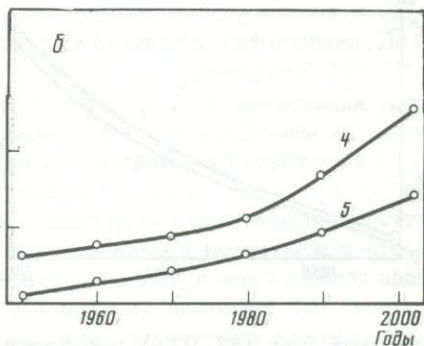
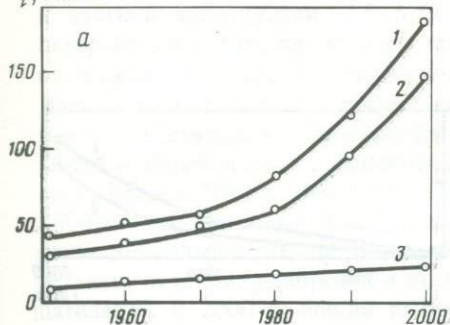


Рис. 6. Динамика дегазации добываемого угля (а) и пустых пород (б)

1 — всего; 2, 4 — II подзона; 3, 5 — I подзона

$q$ , млн.т



47,7 млн. т. Как видно на рис. 7, в период 1950–1980 гг. наибольшие потери газа имели место при откачке пластовых вод из II подзоны. Общая дегазация отбираемых вод II подзоны складывается из потерь природного газа при откачке шахтных вод угольных и рудных месторождений и попутных вод нефтегазодобычи. Примерно 54–65% газа теряется при изъятии попутных вод, 30–42% при откачке шахтных вод угольных месторождений. Значимость дегазации шахтных вод рудных месторождений невелика (3–5%).

Второе место по техногенной дегазации пластовых вод в рассматриваемый период занимала III подзона (см. рис. 7), хотя различия между II и III подзонами были невелики. Прогнозные расчеты показывают, что в 1988 г. потери газа при водоотборе из II и III подзон будут равными, но в 2000 г. они будут в 1,3 раза больше в III подзоне. Таким образом, в 2000 г. техногенная дегазация пластовых вод III подзоны будет находиться на уровне 47%, а II подзоны — 35% от суммарных потерь природного газа в результате водоотбора из всей зоны техногенеза.

Третье место принадлежит I подзоне. Здесь потери природного газа в основном складываются из дегазации отбираемых пресных питьевых вод, карьерных и шахтных вод угольных, сланцевых и рудных месторождений. Основное количество природного газа теряется в процессе отбора

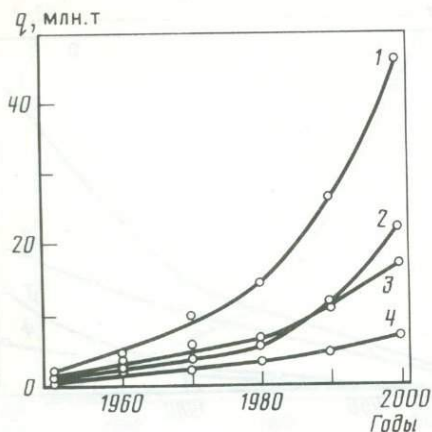
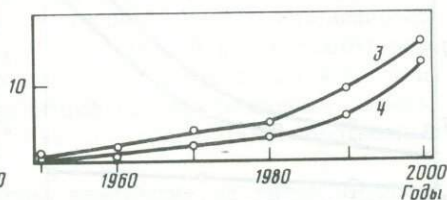
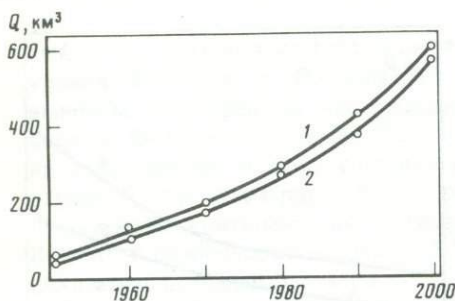


Рис. 7. Динамика дегазации подземных вод в процессе их отбора в пределах зоны техногенеза континентальной гидролитосферы

1 — всего; 2 — III подзона; 3 — II подзона; 4 — I подзона

Рис. 8. Динамика поступления водных масс в зону техногенеза континентальной гидролитосферы

1 — всего (сточные и закачиваемые природные воды); 2 — I подзона (сточные воды); 3 — II подзона (сточные и закачиваемые природные воды); 4 — III подзона (сточные и закачиваемые природные воды)



питьевых вод (87–92%) и откачки подземных вод на угольных месторождениях (7–12%). В 1950 г. техногенная дегазация подземных вод I подзоны составляла 0,6 млн. т, в 1980 г. — 2,7 млн. т. В 2000 г. она достигнет 6,9 млн. т, что составит 14,5% от общего уровня дегазации всей зоны техногенеза континентальной гидролитосферы. Минимальные потери природного газа пока характерны для IV подзоны. В 1980 г. они составляли 97 тыс. т, а в 2000 г. превысят 1,3 млн. т, или 2,7% от суммарной величины.

Рассмотренные выше материалы характеризуют изъятие химических элементов из недр Земли и их перераспределение в пределах континентальной гидролитосферы. Они дают относительно полное представление о расходных статьях техногенно-геохимического баланса. Приходные составляющие последнего включают поступление твердых и полужидких промышленных отходов, удобрений и пестицидов, сточных вод, природных вод и газов, закачиваемых для поддержания пластового давления на разрабатываемых нефтегазовых и газоконденсатных месторождениях; пыли и растворенных в атмосферных осадках промышленных газов и аэрозолей. Необходимо отметить, что нагнетание газов в основном осуществляется во II и III подзоны, причем масштабы его сравнительно невелики. В настоящее время, к сожалению, не представляется возможным в полной мере оценить интенсивность техногенного поступления газов. Можно лишь сказать, что способ поддержания пластового давле-

ния путем нагнетания сжатого газа найдет широкое применение на рубеже XX и XXI столетий [77]. Что же касается роли загрязненных атмосферных осадков в общем балансе, то в ее оценке мы сталкиваемся с пока непреодолимыми трудностями расчленения континентальной и океанической составляющих. В связи с этим нагнетание сжатых газов и привнос ингредиентов с атмосферными осадками нами исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Твердые и полужидкие отходы промышленного производства, удобрения и пестициды поступают в I подзону. Исключение составляют твердые радиоактивные отходы, которые частично захороняют в верхней части II подзоны. В табл. 5 представлены материалы, характеризующие поступление перечисленных выше веществ в I подзону. Данные таблицы показывают, что в общей массе промышленных и коммунально-строительных отходов преобладают хвосты обогащения руд черных и цветных металлов (32–44,5%), коммунальные и строительные отходы (20–26%), золы и шлаки теплоэнергетики и коммунальных котельных (13–17%). Примерно 5–8% приходится на шлаки, кеки, колошниковую пыль черной и цветной металлургии, 2,5–5,5% — на твердые и полужидкие отходы переработки нефти, природного газа и газоконденсата, нефтехимии. Доля остальных твердых промышленных отходов не превышает 3,8–7,2%. Данные табл. 5 свидетельствуют также о том, что рост применения удобрений и пестицидов в земледелии сопровождается повышением их значимости в общей массе конденсированных соединений, поступающих в I подзону. Если в 1950 г. они составляли лишь 2,6%, то в 1980 г. — 8,3%, а к 2000 г. — 10,7%. В целом необходимо подчеркнуть, что суммарное поступление в I подзону рассматриваемых промышленных и коммунально-строительных отходов, удобрений и пестицидов удваивается через каждое двадцатилетие. В 2000 г. общий выброс в I подзону достигнет 12,7 млрд.т.

В техногенно-геохимическом балансе зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы значительную роль играет поступление сточных и природных вод. Оно характерно для I–III подзон. Как отмечалось выше, в I подзоне происходит инфильтрация сточных вод, во II и III подзоны сточные и природные воды закачивают через нагнетательные скважины. На рис. 8 графически изображена динамика поступления водных масс в период 1950–2000 гг.

В 1950 г. поступление водных масс в зону техногенеза находилось на уровне 58 км<sup>3</sup>. По нашим прогнозным данным, в 2000 г. оно превысит 600 км<sup>3</sup>. До 1950 г. 99,9% рассматриваемых водных масс поступало в I подзону. Применение способа заводнения для повышения нефтеотдачи в 1950-х годах резко увеличило поступление водных масс во II и III подзоны, причем в начале преимущественно закачивались поверхностные воды. В связи с этим к 1980 г. доля сточных вод I подзоны составляла 97,2% от суммарной величины, а к 2000 г. она снизится до 95,5%. Второе место по поступлению сточных и природных вод занимает II подзона (см. рис. 8). Во II подзону закачивается 1,7–2,5% водных масс. В 2000 г. объем закачиваемых вод превысит 15 км<sup>3</sup>. Несколько ниже соответствующие показатели для III подзоны. В III подзону поступает 1–2% водных масс. К 2000 г. интенсивность их поступления достигнет 12 км<sup>3</sup>.

Вместе со сточными и природными водами в I–III подзоны поступают

Таблица 5

Поступление твердых и полужидких промышленных, строительных и коммунальных отходов, удобрений и пестицидов в I подзону техногенеза континентальной гидролитосферы

Год	Обогащение угля	Обогащение руд черных и цветных металлов	Обогащение фосфатных пород и самородной серы	Обогащение калийных пород и производство удобрений
1	2	3	4	5
1950	10,0	962,5	16,7	18,4
	0,5	44,5	0,8	0,9
1970	24,8	1829,7	58,0	64,6
	0,6	40,6	1,3	1,4
1980	25,4	2104,9	107,6	97,0
	0,4	35,5	1,8	1,6
2000	26,8	4069,2	194,3	173,4
	0,2	31,9	1,5	1,4

Год	Переработка нефти, газа, газоконденсата и нефтехимическое производство	Коммунальные и строительные отходы	Сумма промышленных и строительно-коммунальных отходов	Удобрения и пестициды	Всего по I подзоне
1	11	12	13	14	15
1950	55,1	504,0	2105,1	57,6	2162,7
	2,5	23,3	97,4	2,6	
1970	240,2	900,0	4217,0	291,7	4508,7
	5,3	20,0	93,5	6,5	
1980	326,6	1277,4	5432,5	494,1	5926,6
	5,5	21,6	91,7	8,3	
2000	364,5	3322,3	11374,2	1366,5	12740,5
	2,9	26,1	89,3	10,7	

Примечания. 1. При расчетах данных таблицы использованы материалы [17, 40, 60–64, 72, 101, 135, 151, 192, 197, 199, 200, 209, 221, 229, 234, 235, 320, 330–334]. 2. Графы 2–4 отражают выброс хвостов обогащения, графа 5 – галитовых отходов и глинистых шламов обогащения, 6 – зол уноса и шлаков, 7 – шлаков, кеков и коллоидной пыли, 8 – пиритного огарка, 9 – шламов, 10 – фосфогипса и силикагеля, 11 – твердого остатка первичной очистки нефти, отработанных катализаторов и бентонитовых глин, используемых в качестве сорбентов, кубовых остатков, кислого гудрона и т.д., 12 – коммунальных отходов, поступающих на свалки и используемых для приготовления компоста. 3. Азотные удобрения даны в пересчете на селитру, фосфорные – на двойной гранулированный суперфосфат, пестициды – на действующее вещество. 4. В числителе – в млн. т, в знаменателе – в процентах от суммы.

Теплоэнергетика и коммунальные котельные	Производство черных и цветных металлов	Производство серной кислоты	Производство содопродуктов и хлора	Производство фосфорной кислоты и удобрений
6	7	8	9	10
370,8	133,4	6,3	3,8	24,1
17,1	6,2	0,3	0,2	1,1
583,8	375,7	22,2	7,6	110,4
12,9	8,3	0,5	0,2	2,4
822,6	468,4	16,0	14,2	172,4
13,9	7,9	0,3	0,2	2,9
2210,3	588,2	13,2	28,5	383,5
17,4	4,6	0,1	0,2	3,0

растворенные в них соединения (рис. 9). В 1950 г. общий привнос соединений в зону техногенеза был более 0,4 млрд. т. В 1980 г. он достиг 2,5 млрд. т (расчетные показатели взяты из работ [87, 128, 142]). По нашим прогнозам, в 2000 г. общая масса растворенных веществ превысит 6,8 млрд. т. Графики рис. 9 показывают, что наибольшее количество растворенных соединений поступает в I подзону в результате инфильтрации сточных вод. По 1950 г. включительно они составляли 99,9% от суммы. В 1950–1980 гг. их доля снизилась до 66,3%, хотя по абсолютной величине наблюдалось увеличение в 4 раза. В 2000 г. поступление минеральной составляющей сточных вод в I подзону приблизится к 3,3 млрд. т, что соответствует 48%. На втором месте по поступлению растворенных веществ стоит III подзона. До 1970 г. в III подзону поступало в 6 раз меньше соединений, чем в I подзону. Этот разрыв заметно сократился к 1980 г., когда привнос в III подзону составлял примерно  $\frac{1}{3}$  от такового в I подзону. В 2000 г. он будет равен уже  $\frac{2}{3}$ . В целом за период 1950–2000 гг. относительная значимость III подзоны в суммарном поступлении солей возрастает с нуля до 33,6%. Как видно на рис. 9, II подзона характеризуется существенно меньшим поступлением растворенных соединений, так как сюда закачивается значительно больше пресных вод при заводнении нефтегазовых месторождений, чем в III подзону. В 1970 г. техногенное поступление растворенных солей во II подзону не превышало 9,2% от всей массы. В 1980 г. их относительное количество увеличилось до 12,3%. К 2000 г. оно составит 18,3%.

Из изложенного выше следует, что техногенез XX столетия отличается как огромным изъятием из недр Земли природных соединений, так и привнесом в гидrolитосферу отходов производства. В связи с этим исключительно важное значение приобретает количественная оценка сальдо

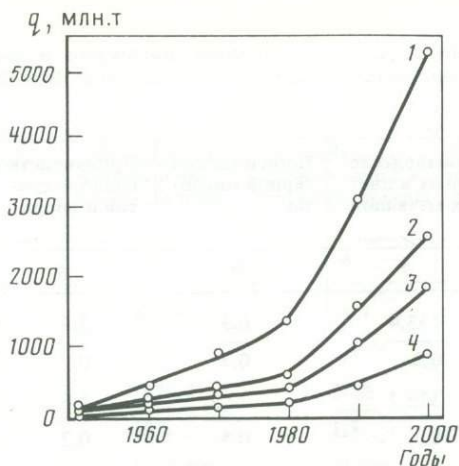


Рис. 9. Динамика поступления минеральной составляющей сточных и закачиваемых природных вод в зону техногенеза континентальной гидrolитосферы  
 1 – всего; 2 – I подзона; 3 – III подзона; 4 – II подзона

геохимической деятельности человека, которое, по существу, определяет главные тенденции эволюции гидrolитосферы под воздействием антропогенного фактора. Такая оценка нами проведена пока только для континентальной гидrolитосферы (табл. 6). Из таблицы следует, что наибольшему техногенному воздействию подвергаются подземные воды I подзоны. Здесь добывается основное количество полезных ископаемых с применением более экологоемких технологий по сравнению с другими подзонами. Сюда поступают практически все твердые и полужидкие промышленные отходы, удобрения и пестициды, однако их масса существенно меньше массы извлекаемых пустых пород.

Инфильтрация промстоков до 1950 г. в той или иной мере компенсировала водоотбор из I подзоны. В 1960-х–1980-х годах отмечается превышение поступления сточных вод над водоотбором. Расширение сферы применения оборотного водоснабжения на фоне дальнейшего роста водоотбора в период 1980–2000 гг. создаст к 2000 г. водный дефицит в размере 54,6 км<sup>3</sup>. Следует особо подчеркнуть, что I подзона отличается наивысшим поступлением растворенных веществ со сточными водами, которое не только покрывает их изъятие в процессе водоотбора, но и создает значительный избыток. Так, в 1950 г. этот избыток составлял 0,4 млрд. т, в 1980 г. – 1,4 млрд. т. В 2000 г. он достигнет около 2,5 млрд. т. Это означает, что I подзона является подзоной наиболее глубоких преобразований химического состава подземных вод. Они сопряжены с достаточно высокой техногенной дегазацией пород и вод. Отсюда следует, что *главной тенденцией формирования загрязненных подземных вод I подзоны является рост их минерализации, сопровождающийся изменениями их химических типов.*

Подзона II занимает второе место по техногенно-геохимическим преобразованиям. Они обусловлены значительной добычей полезных ископаемых (второе место после I подзоны) и пустых пород, нарастающим

Таблица 6

Общее сальдо геохимической деятельности человека в пределах континентальной гидросферы

Подзона	Год	Полезные ископаемые, млн. т	Пустые породы и твердые отходы, млн. т	Воды, км <sup>3</sup>	Растворенные соли, млн.т	Газы, млн. т
1	2	3	4	5	6	7
I	1950	-3942,5	-3040,1	-0,5	+406,7	-7,4
	1970	-8065,7	-3224,0	+3,5	+1232,8	-17,2
	1980	-12 949,3	-5640,6	+28,5	+1430,7	-20,8
	2000	-24 051,1	-15 299,0	-54,6	+2465,6	-35,6
II	1950	-2093,4	-341,5	-2,8	-27,0	-37,6
	1970	-4403,4	-657,2	-4,5	-181,0	-57,8
	1980	-5183,7	-807,9	-7,4	-150,7	-70,8
	2000	-12 476,5	-2400,8	-22,3	-590,6	-172,4
III	1950	-142,6	-0,4	-0,3	-66,1	-0,6
	1970	-804,6	-0,5	+0,7	-221,5	-3,9
	1980	-1087,6	-0,6	+0,8	-130,9	-5,8
	2000	-3461,2	-1,2	+2,3	-253,7	-22,6
IV	1980	-6,8	-0,1	-0,00002	-0,005	-0,1
	2000	-94,5	-0,3	-0,0003	-0,075	-1,3
Вся зона	1950	-6178,5	-3382,0	-3,6	+ 313,6	-45,6
	1970	-13 273,7	-3881,7	-0,3	+ 830,3	-78,9
	1980	-19 227,4	-6449,2	+21,9	+ 1149,1	-97,5
	2000	-40 083,3	-17 701,3	-74,6	+ 1621,3	-231,9

Примечания. 1. При составлении настоящей таблицы использованы материалы табл. 1-5 и рис. 1-9. 2. В графе 5 отражено изъятие природных вод и поступление сточных и природных вод (только при заводнении нефтегазовых месторождений). 3. Графа 7 включает дегазацию добываемого угля, пустых пород и отбираемых природных вод.

дефицитом водных масс и растворенных в них соединений (см. табл. 6). Подзона II выделяется наиболее высокой техногенной дегазацией пород и вод, максимальным дефицитом растворенных солей. В период 1950-1980 гг. общий уровень дегазации II подзоны увеличился в 1,8 раза, а дефицит растворенных соединений в 5 раз. К 2000 г. интенсивность дегазации повысилась в 4,6 раза (по сравнению с 1950 г.), а указанный дефицит в 22 раза. Такие изменения обуславливают две главные тенденции - уменьшение минерализации подземных вод II подзоны и преобразования их химического состава с изменением исходного химического типа (особенно в верхней ее части).

Подзона III подверглась существенно меньшему техногенному воздействию по сравнению с I и II подзонами (см. табл. 6). Она характеризуется усиливающейся тенденцией превышения поступления водных масс над водоотбором, которая обуславливает сокращение дефицита растворенных солей по отношению ко II подзоне. Интенсивность техногенной дегазации здесь невелика. Все это предопределяет формирование химического состава загрязненных подземных вод III подзоны, как правило, в преде-

лах исходного химического типа при локальном варьировании их минерализации. Подзона IV практически находится в начальной стадии своей эволюции.

Итак, материалы настоящей главы однозначно подтверждают положение В.И. Вернадского о том, что научная мысль человечества, овеществленная его социальным трудом, является главным геологическим фактором преобразования гидrolитосферы как составной части биосферы в период перехода последней в ноосферу. Геохимические преобразования, происходящие в ней, столь велики, что ставят техногенез в один ряд с природными процессами формирования подземных вод. Усиление техногенного давления на гидrolитосферу выдвигает на первый план задачу познания закономерностей геохимической миграции ингредиентов в измененных термодинамических и физико-химических условиях, техногенной метаморфизации природных вод. Решению этой задачи посвящены последующие главы книги.

## Глава II

### ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФИЗАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

Последствия геохимической деятельности человека находят отражение в изменениях химического состава и физико-химических свойств подземных вод. Направленность таких изменений обуславливается особенностями техногенного баланса отдельных химических элементов. Приведенные в главе I материалы дают полное представление об интегрированных составляющих техногенно-геохимического баланса. Дифференцирование последнего сопряжено с большими ошибками, так как пока нет обоснованных данных среднего химического состава рассмотренных выше природных и техногенных составляющих. Поэтому для выявления общей направленности изменений химического состава гидrolитосферы в условиях техногенеза мы воспользовались таким универсальным показателем, как технофильность химических элементов [168]. Используя данные Р. Шерлока [326], статистических сводок ООН, Франции, США, СССР, стран-членов СЭВ и результаты глобального эколого-экономического моделирования на основе концепции технократического оптимизма, мы рассчитали величины технофильности более 30 химических элементов для периода 1800–2025 гг. Они образуют пять основных групп (табл. 7). В первую группу входит супертехнофильные элементы со значениями технофильности  $T \geq n \cdot 10^4$ . Вторую группу составляют высокотехнофильные элементы с  $T = n \cdot 10^2$ . Третья группа представлена среднетехнофильными элементами с  $T = n \cdot 10$ . Четвертую и пятую группы образуют соответственно слабо- и очень слаботехнофильные элементы с  $T = n$  и  $T \leq n \cdot 10^{-1}$ .

Материалы табл. 7 показывают, что в начальный период техногенеза практически не существовало групп супертехнофильных и высокотехнофильных элементов. Однако уже в 1900 г. элементы рассматриваемых групп составляли 38%, в 1950 г. — 57%, а в период 1980–2025 гг. — 68–70%.

Таблица 7

Динамика технофильности химических элементов в период 1800–2025 гг.

Год	Группы технофильности химических элементов					
	1-я ( $T \geq n \cdot 10^4$ )	2-я ( $T = n \cdot 10^2$ )	3-я ( $T = n \cdot 10^1$ )	4-я ( $T = n$ )	5-я ( $T \leq n \cdot 10^{-1}$ )	
1	2	3	4	5	6	
1800		C 2,1		Ag > Au > N 6,8 5,8 4,4	Cu > Se 2,8 5,4	H > Fe > Mo > W > 2,8 2,2 1,0 0,6 > Hg > Ti 0,3 0,2
1900	C > N 2,3 0,4	Pb > Se > Ag > Au > Cl > 6,9 6,2 5,7 5,2 1,4 > Sn 1,3		Cu > H > Ca > S > Mo 8,1 3,4 2,2 1,7 1,1	Fe > P > Ti > 8,0 5,0 2,2 > K > Ni > Mn > 1,7 1,2 1,0 > Co 0,7	Na > V > Al 6,3 1,1 0,1
1930	C > N > Au > Ag > Pb > Se 4,2 0,8 0,1 0,1 0,1 0,1	Sn > Sb > Hg > Cl > Cu > 7,3 4,8 4,4 4,4 3,2 > S > Zn 2,2 1,8		H > W > Ca > Mo > Fe > 8,5 5,1 4,8 1,8 1,6 > Ni 1,0	Cr > Mn > Ti > 9,5 9,3 6,0 > P > Na > Co 5,4 1,9 1,7	K > V > Mg > 3,5 3,2 1,1 > Al 0,3
1940	C > N > Au > Se > Ag > 6,0 0,9 0,3 0,2 0,1 > Pb 0,1	Sn > Hg > Sb > Cu > Cl > 9,6 8,6 8,4 4,8 3,6 > S > Zn > Mo > W > H 2,7 2,4 1,6 1,5 1,1		Ni > Cr > Fe > Mn 2,2 2,1 1,6 1,3	P > Co > Na 4,0 1,9 1,6	V > K > Mg > Al 6,4 4,6 2,2 0,7

Таблица 7 (окончание)

1	2	3	4	5	6
1950	C > N > Au ≥ Se > Pb 7,5 1,0 0,2 0,2 0,1	Sb > Ag > Cl > Sn > S > 9,5 9,0 7,5 6,8 6,6 > Hg > Cu > Zn > As > H > 5,4 4,8 2,5 2,5 1,7 > Mo > W 1,3 1,1	Sr > Mn > Ni > Fe > Ca > 3,4 3,2 3,1 2,4 2,3 > P 1,1	Co > Na > Ba 6,3 4,3 0,9	K > V > Mg > Al 8,0 6,4 6,0 1,3
1960	C > N > Cl ≥ Se > Au ≥ 9,4 1,4 0,3 0,3 0,2 ≥ Pb > Sb ≈ Hg 0,2 0,1 0,1	Cu > Ag > S > Sn > Zn > 9,1 9,0 6,3 5,6 4,1 > Mo > As > W > H 3,7 2,8 2,4 2,3	Cr > Ni > Fe > Mn > Ca > 7,6 5,8 5,5 5,2 3,8 > P > Na 1,9 1,3	Co > K > Mg ≈ V 9,4 1,6 1,2 1,2	Al 5,0
1970	C > N > Cl > Au ≥ Se > Pb > 19,0 1,6 0,5 0,3 0,3 0,2 > Cu ≥ Ag ≥ Hg ≥ S ≥ Sb 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	Mo > Sn > Zn > H > As > 7,6 7,4 6,7 5,9 3,4 > W > Ni > Cr 2,5 1,1 1,0	Fe > Mn > U > Ca > Ba > 9,0 7,7 6,5 5,6 4,2 > P > Na > Co 3,8 2,2 1,3	K ≈ V > Mg 1,9 1,9 1,7	Al 9,5
1980	C > N > Cl > Se > Au ≈ Pb ≈ 24,0 1,9 0,6 0,4 0,2 0,2 ≈ B ≈ Cu ≈ S ≈ Br ≈ Ag > 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 > Sb > 0,1	Mo > Hg > Sn > H > Zn > 9,1 8,6 8,0 7,6 6,9 > J > W > As > Cr > U > 3,5 3,4 2,1 1,8 1,7 > Ni > Fe > Ca 1,4 1,1 1,0	Mn > Ba > P > Na > Co 9,4 7,3 5,9 2,7 1,7	V > K > Mg > 3,9 2,1 1,9 > Sr > Al 1,9 1,4	Ge > Li 7,1 1,3

1990	$C > N > Pb > Cu > S \geq$ 45,6 3,8 0,7 0,4 0,3 $\geq B > Br \geq H \geq Zn > Mo \geq$ 0,3 0,2 0,2 0,2 0,1 $\geq Sn$ 0,1	$W > J > As > Ni > Fe >$ 4,7 4,5 4,5 3,2 2,6 $> Cr > Ca > Mn > Ba$ 2,3 1,9 1,4 1,1	$P > Na$ 7,6 3,0	$V > K > Sr >$ 5,3 2,6 2,5 $> Mg > Ge$ 2,1 1,2	$Al > Li$ 5,2 2,1
2000	$C > N > Pb > Cu > S >$ 71,0 5,2 1,0 0,7 0,5 $> B > Br \geq H > Zn \geq$ 0,4 0,3 0,3 0,2 $\geq Mo > Sn$ 0,2 0,1	$As > J > W > Fe > U >$ 6,7 6,3 6,2 4,1 3,6 $> Ca > Ni > Mn > Ba$ 3,5 2,8 1,9 1,5	$P > Na$ 9,1 5,4	$V > K > Sr >$ 6,8 5,1 3,3 $> Mg > Ge$ 2,8 1,2	$Al > Li$ 7,3 2,9
2025	$C > N > Pb > Cu \approx$ 170,0 13,2 1,6 0,9 $\approx S > B > Br = H >$ 0,9 0,5 0,4 0,4 $> Zn \approx Mo > Sn > W \geq$ 0,3 0,3 0,2 0,1 $\geq As \geq U$ 0,1 0,1	$J > Ni > Ca > Fe > Cr >$ 9,8 9,2 7,9 6,5 4,7 $> Mn > P > Na$ 2,9 1,4 1,3	$V$ 0,1	$Sr > K > Mg >$ 5,2 5,1 3,2 $> Ge > Al$ 2,0 1,9	$Li$ 4,8

П р и м е ч а н и я. 1. При расче ах данных таблицы использованы материалы работ [5, 78, 87, 104, 152, 181, 203, 220, 294, 305, 307, 311–313, 326, 330–334, 348]. 2. Кларки элементов в земной коре приняты по А.П. Виноградову [117]. 3. Под индексом каждого элемента даны значения его технофильности.

Это свидетельствует о наличии общей тенденции роста технофильности химических элементов.

Для эволюции химического состава подземных вод зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы исключительно важное значение имели следующие ключевые моменты динамики технофильности химических элементов. Прежде всего переход углерода и азота в группу супертехнофильных элементов в конце XIX столетия, что означало интенсификацию загрязнения подземных вод органическими соединениями и соединениями азотной группы. С 1930 г. супертехнофильным элементом становится свинец, а с 1960 г. — ртуть, что характеризует формирование глобальных техногенно-геохимических циклов с их участием. В 1960-х годах в первую группу переходит хлор, а в 1970-х — сера. Вследствие этого появляется глобальная тенденция формирования загрязненных подземных вод хлоридного и сульфатного типа в I подзоне техногенеза.

Рост технофильности тяжелых металлов в составе второй и третьей групп в период 1930–1980 гг. привел к значительному их поступлению в подземные воды, особенно в 1960–1970-х годах. Переход урана из группы средне-технофильных элементов в группу высокотехнофильных элементов в 1980-х годах обусловил интенсификацию радиоактивного загрязнения подземных вод и в первую очередь в районах разработок урановых месторождений и обогащения урановых руд. Резкое увеличение технофильности бора, брома, иода, стронция, германия в 1970-х годах привело к их значительному поступлению в пресные воды I подзоны. В отношении катионногенных макрокомпонентов следует отметить, что более быстрый рост технофильности натрия способствовал формированию загрязненных натриевых вод. В целом анализ материалов табл. 7 позволяет сделать вывод о том, что основным следствием геохимической деятельности человека является загрязнение подземных вод хлоридами, сульфатами, нитратами, органическими соединениями и тяжелыми металлами.

Полученные к настоящему времени результаты гидрогеохимических исследований позволяют говорить о том, что формирование загрязненных подземных вод является техногенной метаморфизацией природных вод. Основываясь на теории геохимии техногенеза академика А.Е. Ферсмана, на важнейших принципах учения о метаморфизации природных вод под воздействием природных факторов, развитого В.А. Сулиным, М.Г. Валяшко, С.А. Дуровым, Е.В. Посоховым, и основных положениях современной геохимии природных вод, мы определяем техногенную метаморфизацию подземных вод как направленное изменение их химического состава и свойств под воздействием комплекса техногенных и природных факторов в результате физико-химических и биохимических процессов преобразования и обмена миграционных форм ингредиентов в системе вода–порода–техногенный осадок<sup>1</sup>.

В настоящее время наиболее полно исследованы изменения химического состава загрязненных подземных вод I подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы. В меньшей степени изучены загрязненные воды II и

<sup>1</sup> Под техногенными осадками понимаются соединения, образующиеся в загрязненных водоносных пластах в результате химической несовместимости природных подземных и сточных вод, загрязненных атмосферных осадков и поверхностных вод.

III подзон. Гидрогеохимические исследования IV подзоны практически не начаты. Таким образом, значительный эмпирический материал накоплен лишь по загрязненным водам I подзоны. Однако даже в известных гидрогеохимических публикациях проблема техногенной метаморфизации природных подземных вод до сих пор не ставилась и не рассматривалась. С нашей точки зрения, только знание закономерностей техногенной метаморфизации подземных вод позволит в дальнейшем разрабатывать математические модели, адекватно отражающие реальные геохимические условия водоносного пласта. С учетом изложенного выше основное внимание в данной главе будет уделено рассмотрению закономерностей техногенной метаморфизации подземных вод I—III подзон техногенеза континентальной гидросферы.

**Техногенная метаморфизация подземных вод I подзоны.** Направленность, интенсивность, пространственно-временная масштабность техногенной метаморфизации подземных вод определяется соотношением техногенных и природных факторов. Для I подзоны характерны следующие техногенные факторы, объединенные нами в три группы:

1) факторы поступления воздушных мигрантов: загазованность атмосферы, наличие испаряющихся поверхностей жидких отходов, наличие и высокие концентрации летучих соединений в промышленных отходах и реагентов, применяемых в сельском хозяйстве;

2) факторы поступления водных мигрантов: большие объемы сброса промышленных отходов, высокий уровень химизации и интеграции сельскохозяйственного производства, высокая инфильтрация сточных вод из накопителей, большие концентрации ингредиентов в отходах производства, относительно высокий уровень загрязнения поверхностных вод в областях питания водоносных горизонтов;

3) факторы изменений гидродинамических условий пласта: высокий водоотбор на водозаборах, применение технологии открытых разработок месторождений твердых полезных ископаемых, связанных с осуществлением как локального, так и регионального дренажа водоносных пород; использование геотехнологических способов добычи полезных ископаемых, существенно нарушающих природный гидродинамический режим.

Природные факторы техногенной метаморфизации подземных вод образуют следующие четыре группы:

1) геолого-гидрогеологические факторы естественной защищенности подземных вод: мощность и литолого-петрографический состав пород зоны аэрации; выдержанность по площади региональных водоупоров; степень их фациальной однородности; соотношение напоров вод горизонтов, вовлекаемых в сферу влияния техногенеза;

2) климатические факторы питания и привноса ингредиентов: соотношение годовой суммы атмосферных осадков и испарения, разовая интенсивность их выпадения и распределение по сезонам года; скорость и направление преобладающих ветров;

3) геолого-гидрогеологические факторы питания подземных вод и поступления в них ингредиентов: положение региональных водоупоров относительно местного базиса эрозии и их фациальная выдержанность; положение и фациальная выдержанность регионального водоупора, разделяющего зоны пресных и соленых вод; соотношение областей питания

и разгрузки; литолого-петрографический состав пород, подлежащих осушению в процессе обработки месторождений полезных ископаемых; наличие или отсутствие в породах тектонически ослабленных зон;

4) геолого-гидрогеологические факторы миграции ингредиентов в водоносном пласте: химический состав и физико-химические свойства природных подземных вод, в том числе и вод горизонтов, подлежащих осушению; наличие в водах микробиоты и ее состав; литолого-петрографический состав водоносных пород, степень их фациальной неоднородности в плане и разрезе; наличие тектонически ослабленных зон.

Натурные наблюдения показывают, что в I подзоне следует различать два вида техногенной метаморфизации подземных вод — частичную и полную. Частичная метаморфизация отличается существенным изменением лишь микрокомпонентного состава, pH, реже Eh подземных вод при постоянстве их исходного химического типа. Она происходит в результате инфильтрации атмосферных осадков, загрязненных пылегазовыбросами промышленных предприятий, транспорта, испарениями сточных вод с поверхности накопителей, пестицидами аэрозолей и газообразной фазы, и (или) питания горизонта поверхностными водами, загрязненными воздушными мигрантами. Кроме того, частичная метаморфизация наблюдается в результате питания вод одного горизонта водами другого, подвергшегося метаморфизации рассматриваемого вида. При этом в подземные воды поступают фенолы, углеводороды нефти и нефтепродуктов, органические соединения отходов химической, нефтехимической, металлургической, обогатительной промышленности, тяжелые металлы, пестициды и их метаболиты.

Полная техногенная метаморфизация характеризуется глубоким изменением всего химического состава и свойств подземных вод вплоть до изменения их исходного химического типа. Она наблюдается при инфильтрации сточных вод и атмосферных осадков, загрязненных продуктами выщелачивания твердых отходов и отдельных видов реагентов (при неправильном их хранении), при питании данного водоносного горизонта полностью метаморфизованными водами другого.

Из изложенного видно, что частичная техногенная метаморфизация подземных вод контролируется техногенными факторами 1-й группы, полная метаморфизация — факторами 2-й группы. Действие отмеченных групп факторов усиливается в сочетании с техногенными факторами 3-й группы. Высокий водоотбор в различных целях ведет к образованию обширных депрессионных воронок с обратными уклонами зеркала подземных вод, росту пьезометрического градиента, а следовательно, и к увеличению скорости миграции ингредиентов.

Эффективность действия техногенных факторов в значительной мере определяется природными факторами. Как правило, действие техногенных факторов усиливается в сочетании со следующими природными факторами: 1) слабая естественная защищенность водоносного горизонта; 2) наличие благоприятных климатических факторов; 3) совпадение областей питания, распространения и разгрузки; 4) гидравлическая взаимосвязь водоносных горизонтов. Как отмечалось выше, естественная защищенность горизонта обуславливается природными факторами 1-й группы. Слабая естественная защищенность обычно характеризуется малой мощностью

зоны аэрации и (или) ее слабопроницаемых отложений, пространственной невыдержанностью и фациальной неоднородностью региональных водоупоров, более низким положением или совпадением уровня напорного горизонта с уровнем вышележащего водоносного горизонта. Благоприятные климатические факторы (природные факторы 2-й группы) включают: превьшение годовой суммы атмосферных осадков над испарением, приуроченность основной их массы к периоду положительных температур, когда проницаемость пород зоны аэрации максимална, наличие периодов затяжных дождей, когда захват ингредиентов из парогазовой фазы и аэрозолей максимален, высокие скорости при преобладающей направленности ветров в периоды выпадения атмосферных осадков.

Соотношение областей питания, распространения и разгрузки, характер гидравлической взаимосвязи водоносных горизонтов контролируется природными факторами 3-й группы. Усилению действия техногенных факторов способствуют пространственная и фациальная невыдержанность местных и региональных водоупоров, совпадение областей питания и распространения, преобладание средне- и хорошо проницаемых пород в пределах действия дренажных сооружений, наличие тектонически ослабленных зон и зон разломов, которые являются зонами интенсивного поступления ингредиентов (см. часть третью).

Обобщение гидрогеохимических материалов, характеризующих загрязнение подземных вод I подзоны, позволило установить, что при промышленном и сельскохозяйственном освоении территории частичная и полная техногенная метаморфизация подземных вод начинаются одновременно. Однако в первый период функционирования техногенных факторов действие факторов 1-й группы обычно превышает по интенсивности таковой 2-й группы. На рис. 10 показан классический пример развития техногенной метаморфизации грунтовых вод и изображены схематические гидрогеохимической карты, отражающие изменение химического состава грунтовых вод в районе обогатительного комбината. Он расположен в межгорной речной долине с годовой суммой осадков 400 мм при испарении 360 мм; 98% атмосферных осадков выпадает с октября по май при господствующем западном и юго-западном направлении ветров. Источником загрязнения грунтовых вод здесь является хвостохранилище, находящееся на второй надпойменной террасе.

В пределах рассматриваемой территории зона аэрации имеет мощность 6–15 м и сложена гравийно-галечниковыми отложениями четвертичного возраста (рис. 11). Грунтовые воды, приуроченные также к гравийно-галечниковым отложениям с песчаным и лёссовым заполнителем, образуют единый водоносный комплекс мощностью до 200 м. Проницаемость водоносных пород уменьшается сверху вниз. Породы верхней части разреза имеют проницаемость на порядок выше, чем в средней части, и на два порядка больше, чем в нижней части разреза. Области питания и распространения рассматриваемых вод совпадают, что обусловливается преобладающим литологическим составом пород зоны аэрации. Природные грунтовые воды имеют гидрокарбонатный кальциевый состав и минерализацию 0,2–0,4 г/л. Естественная защищенность комплекса от загрязнения слабая.

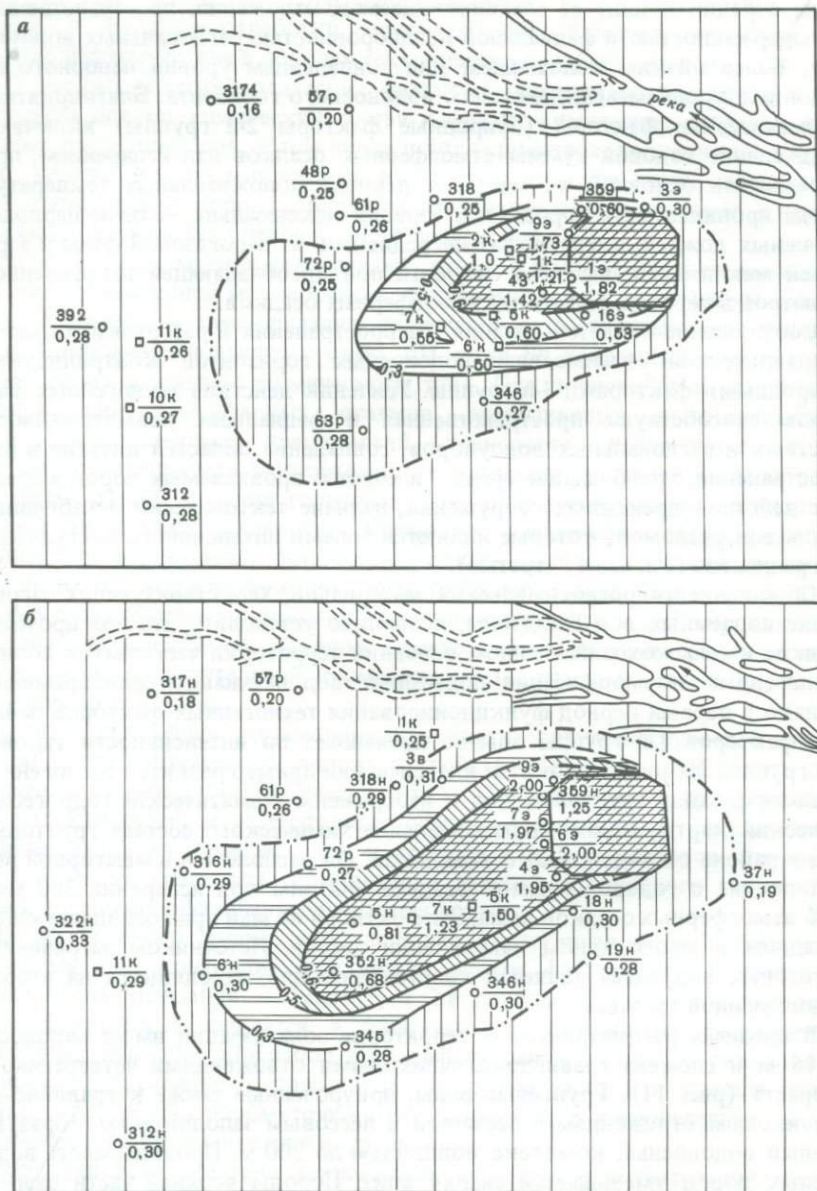


Рис. 10. Динамика техногенной метаморфизации грунтовых вод в результате поступления ингредиентов сточных вод рудообогатения

а — через 6 мес; б — через 3,5 года; в — через 9 лет; химический состав метаморфизованных вод: 1 — сульфатный кальциевый, 2 — натриево-кальциевый, 3 — гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый, 4 — натриево-кальциевый, 5 — сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый, 6 — натриево-кальциевый, 7 — гидрокарбонатный кальциевый, 8 — природные гидрокарбонатные кальциевые воды; изолинии минерализации вод, г/л: 9а установленные, 9б — предполагаемые; 10 — изолиния концентрации о-крезола 1 мкг/л; 11 — скважина; 12 — колодец (в числителе — их номера, в знаменателе — минерализация, в г/л); 13 — хвостохранилище



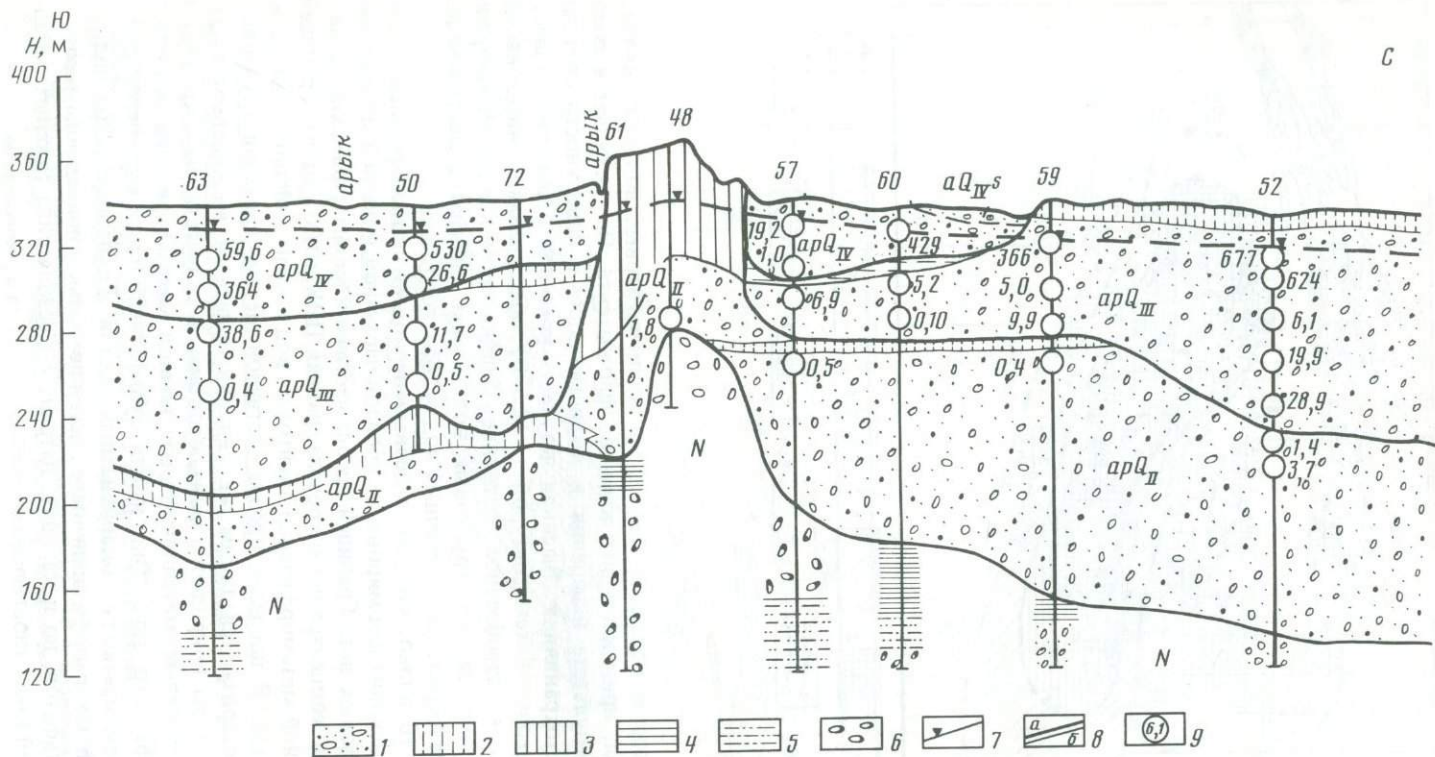


Рис. 11. Схематический геолого-гидрогеологический разрез региона развития рудообогащения

Породы: 1 – галечник с песком и гравием, 2 – лёссовидный суглинок, 3 – лёсс, 4 – глина, 5 – алевролит, 6 – конгломерат; 7 – установившийся уровень грунтовых вод; стратиграфические границы: 8а – установленные, 8б – предполагаемые; 9 – коэффициент фильтрации пород, м/сут

На рис. 12 представлены две схематические гидрогеохимические карты водоносного горизонта среднего карбона в районе крупного предприятия химической промышленности, расположенного в речной долине (платформенная область). Рассматриваемая территория характеризуется умеренно континентальным климатом со среднегодовой суммой осадков 580 мм при испарении 400 мм; 78% атмосферных осадков выпадает в теплое время года. Преобладающее направление ветров осенью, зимой и весной — восточное, юго-юго-восточное и юго-юго-западное (63% осадков), летом — западно-юго-западное (37% осадков). Комбинат расположен в пойме и на первой надпойменной террасе. В разрезе пород выделяются четвертичные отложения, представленные разнородными песками, супесями, суглинками и глинами; верхнеюрские глины и пески, среднеюрские кварцевые пески; известняки, доломиты, мергели и глины верхнекаменноугольного возраста; известняки и доломиты среднего карбона (рис. 13). Породы верхнего и среднего карбона местами сильно закарстованы. Рассматриваемый водоносный горизонт гидравлически связан с горизонтом верхнего карбона, а на участках, где породы среднего карбона перекрыты непосредственно аллювием, и с горизонтом грунтовых вод. Воды напорные, область питания совпадает с областью распространения. По химическому составу природные воды гидрокарбонатные кальциево-магниевого с минерализацией 0,3–0,6 г/л. Естественная защищенность горизонта слабая.

В связи с относительно большей трещиноватостью и закарстованностью пород верхней части горизонта техногенной метаморфизации преимущественно подверглись воды верхней толщи известняков и доломитов. Индикатором частичной метаморфизации рассматриваемых вод являются летучие фенолы, полной метаморфизации — сульфаты. На рис. 12 отчетливо виден ореол гидрокарбонатных кальциево-магневых вод, загрязненных фенолами. Его границей является изолиния концентрации фенолов 0,001 мг/л. Ореол сформировался в результате питания загрязненными атмосферными осадками и частично метаморфизованными водами вышележащих горизонтов. Как и в случае рассмотренных ранее грунтовых вод, ореол частично метаморфизованных карстовых вод здесь вытянут в направлении преобладающих румбов ветров, коррелирующихся с максимальной суммой атмосферных осадков. Он расположен почти полностью в левобережной части долины.

Ореол полностью метаморфизованных вод горизонта среднего карбона ограничивается изолинией минерализации 0,6 г/л. Он объединяет воды сульфатного типа, сформировавшиеся вследствие инфильтрации сточных вод и атмосферных осадков, загрязненных продуктами выщелачивания твердых отходов, а также питания полностью метаморфизованными водами вышележащих горизонтов. Сопоставление рис. 12 и 14 показывает, что гидрогеохимические карты рис. 12 отражают влияние водоотбора на конфигурацию и размер площади ореола полностью метаморфизованных вод. Повышенный водоотбор привел к понижению пьезометрических отметок ниже таковых для верхнекаменноугольного водоносного горизонта. Создались "благоприятные" условия для питания загрязненными водами. Увеличение водоотбора сопровождалось расширением площади депрессионной воронки в северной и средней частях района, ростом обратных уклонов в 1,2–1,5 раза и, следовательно, истинной скорости фильтрации.

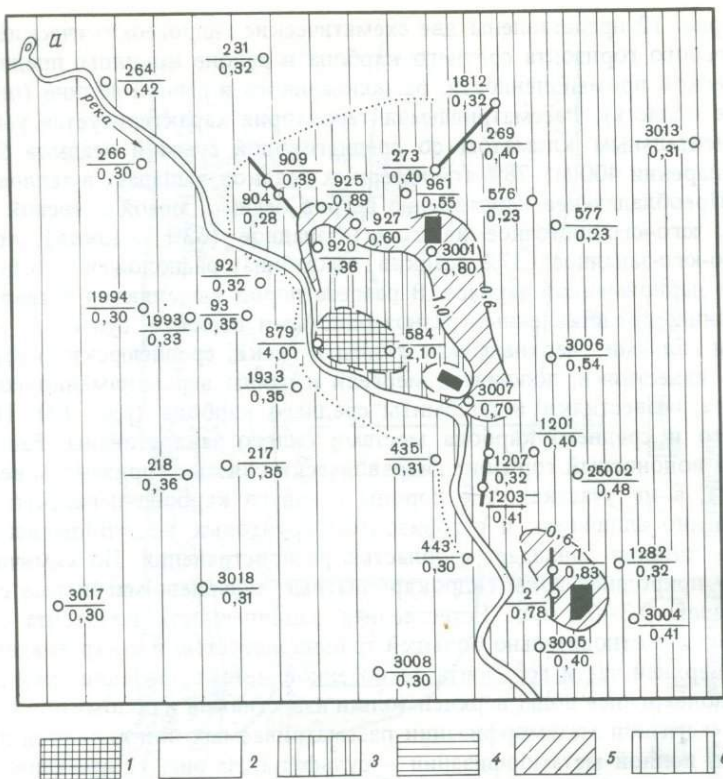


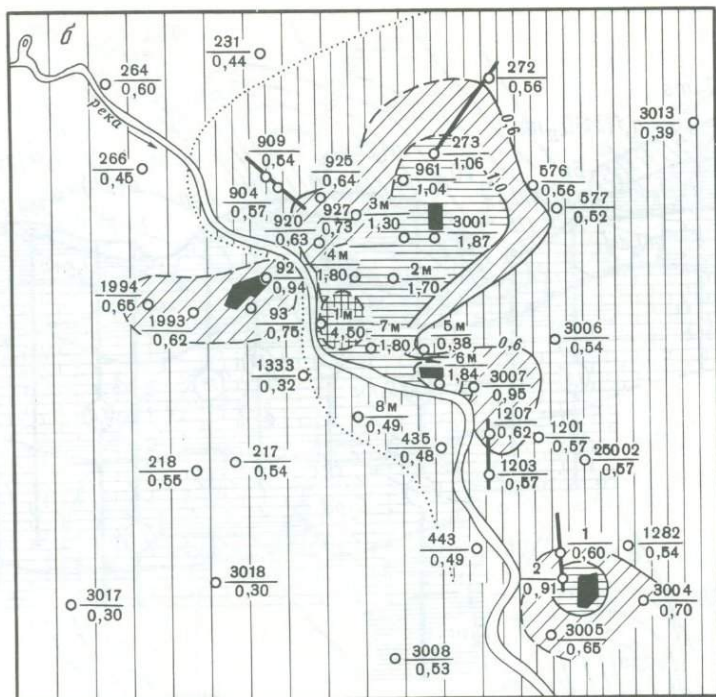
Рис. 12. Динамика техногенной метаморфизации пластовых вод в результате поступления ингредиентов сточных вод химической промышленности

*a* –  $n + 1$  лет, *б* –  $n + 8$  лет; химический состав метаморфизованных вод: 1 – хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый, 2 – сульфатный кальциевый, 3 – гидрокарбонатно-сульфатный магниевый-кальциевый, 4 – кальциевый, 5 – сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый, 6 – гидрокарбонатный магниевый-кальциевый; 7 – природные гидрокарбонатные магниевый-кальциевые воды; изолиния минерализации вод, г/л: 8*a* – установленная, 8*б* – предполагаемая; 9 – изолиния концентрации фенола 1 мкг/л; 10 – скважина (в числителе ее номер, в знаменателе минерализация вод, г/л); 11 – линии водозаборов; 12 – источники загрязнения

В результате возросла площадь ореола полностью метаморфизованных вод (рис. 12, б) и изменилась его конфигурация. Он вытянулся в направлении водозаборов с высоким водоотбором.

Примером частичной метаморфизации подземных вод сельскохозяйственных регионов является их загрязнение пестицидами и метаболитами. При этом исходный химический тип вод не меняется, а отмечается повышение концентрации углеводородов отдельных классов и тяжелых металлов, входящих в состав действующего вещества исходных пестицидов. Полная метаморфизация здесь наблюдается лишь при формировании подземных вод нитратного типа в результате поступления азота удобрений и навозных стоков (см. главу VIII).

Из изложенного выше следует, что техногенная метаморфизация подземных вод достаточно сложный процесс формирования их химического состава



ва под воздействием комплекса техногенных и природных факторов. Он развит повсеместно и характеризуется закономерностями, различными для этапа частичной и полной метаморфизации. Частичная метаморфизация подземных вод в целом отличается следующими закономерностями:

1) протекает лишь в результате постушения воздушных мигрантов при благоприятном сочетании техногенных факторов 1-й и 3-й групп с природными факторами, особенно 1-й, 2-й и 4-й групп;

2) спектр формирующихся техногенных гидрогеохимических аномалий в сельскохозяйственных регионах определяется видом господствующей природно-техногенной экосистемы; в промышленных регионах — преобладающей геологической формацией, содержащей промышленное сырье;

3) контрастность и протяженность техногенных аномалий микрокомпонентов в пределах ореола частичной метаморфизации подземных вод, помимо отмеченных выше факторов, контролируются их химическим составом и свойствами, формой воздушной миграции, интенсивностью химической и фотохимической деструкции в атмосфере;

4) частичная метаморфизация выделяется быстротой протекания во времени и пространстве, превышающей таковую полной метаморфизации;

5) при неизменном химическом типе подземных вод частичная метаморфизация сопровождается интенсификацией процессов комплексобра-

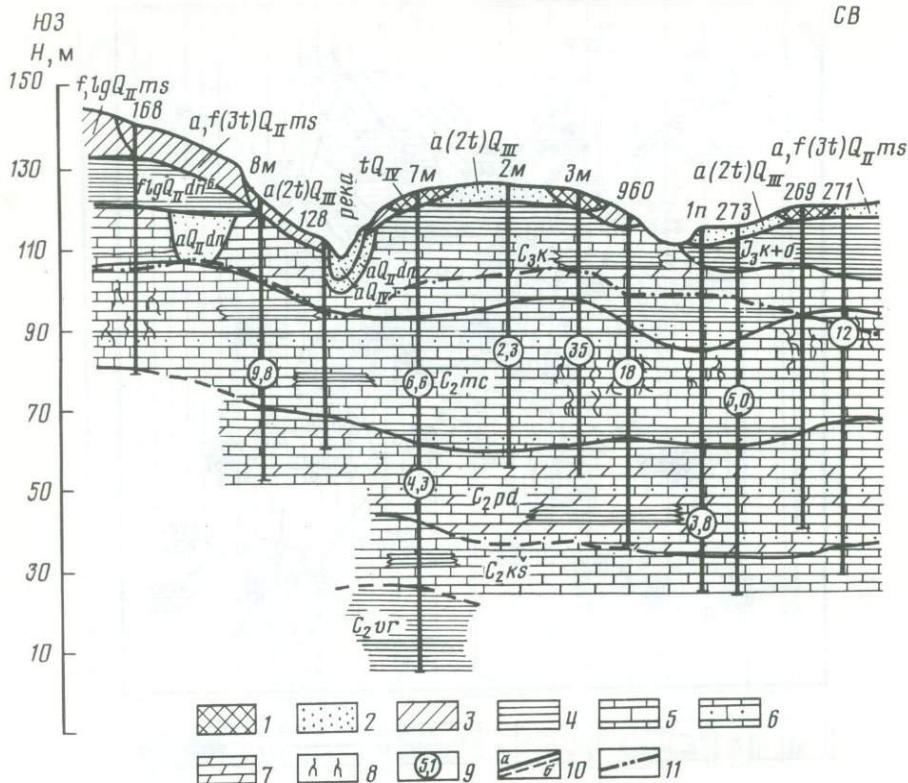


Рис. 13. Схематический геолого-гидрогеологический разрез региона развития химической промышленности

Породы: 1 – техногенные отложения, 2 – песок, 3 – суглинок, 4 – глина, 5 – известняк, 6 – мергель, 7 – доломит, 8 – зона разрушенных и трещиноватых пород; 9 – коэффициент фильтрации пород, м/сут; стратиграфические границы: 10а – установленные, 10б – предполагаемые; 11 – установившийся уровень подземных вод отложений среднего карбона

зования, биодеструкции, сорбции, осаждения специфических микрокомпонентов, изменением кислотно-щелочных условий;

б) она характеризуется постепенным накоплением в водах электро-нейтральных и отрицательно заряженных комплексных соединений микрокомпонентов, обладающих повышенной миграционной способностью.

Обобщение результатов советско-американских исследований (1976 г.) и стран-членов СЭВ (1981–1982 гг.) по глобальному климатическому мониторингу, а также материалов работ ряда советских (в том числе и автора монографии) и зарубежных ученых по загрязнению природной среды, включая подземные воды, позволили установить основной спектр воздушных мигрантов, участвующих в частичной метаморфизации подземных вод [73, 97, 111, 121, 122, 127, 139, 233, 295а, 314]. Они представлены углеводородами нефти и нефтепродуктов, углеводородами, поступающими в атмосферу в составе газовыбросов предприятий химической, нефте-

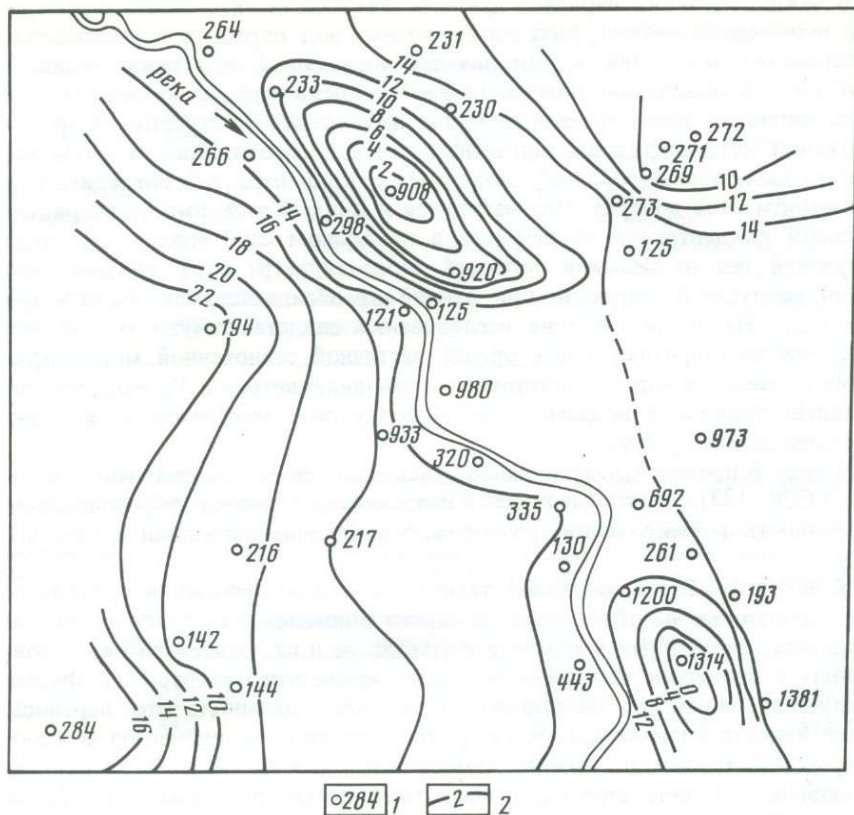


Рис. 14. Схематическая гидродинамическая карта водоносного горизонта известняков среднего карбона, загрязняемого сточными водами химической промышленности  
1 — скважина и ее номер; 2 — гидроизопьезы, м

химической, металлургической промышленности (прежде всего фенолы), хлорорганическими пестицидами и их метаболитами (см. главу VIII), тяжелыми металлами (главным образом Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, Hg, Cd, Ni, Al), соединениями фтора, мышьяка, селена, продуктами сгорания топлива (3,4-бензпирен, пирен, хризен и т.д.).

Как отмечалось выше, значительные техногенные потоки воздушных мигрантов в гидrolитосферу наблюдаются при слабой естественной защищенности водоносных горизонтов и комплексов, совпадении областей питания и распространения в сочетании с благоприятными климатическими факторами. При этом решающее значение имеет общее количество ингредиентов, поступающих из атмосферы с атмосферными осадками как в результате непосредственного захвата ингредиентов из парогазовой фазы, так и обогащения вследствие растворения и выщелачивания их из твердых частиц аэрозолей, осевших ранее на поверхность Земли. На последний фактор до сих пор не обращалось должного внимания, так как не учитывались формы воздушной миграции ингредиентов.

В таких условиях наряду с другими факторами интенсивность частичной техногенной метаморфизации подземных вод определяется площадью испаряющей поверхности накопителей и высотой пылегазоотводящих труб ( $H$ ). К сожалению, последний фактор также выпадал из поля зрения исследователей. Как показали натурные наблюдения, контрастность ореола частичной метаморфизации подземных вод и его протяженность вдоль оси факела пылегазовыбросов обуславливается концентрацией ингредиента в приземном слое воздуха. Она находится в прямой зависимости от максимальной концентрации ингредиента в приземном слое воздуха, соответствующей так называемой опасной скорости ветра ( $u_k$ ), соотношения путей воздушной миграции при данной преобладающей скорости ветра  $V_B$  и  $u_k$ . Наши многолетние исследования свидетельствуют о том, что максимальная протяженность ореола частичной техногенной метаморфизации подземных вод соответствует направлению ветров с  $V_B \approx u_k$ . Максимальный привнос в подземные воды воздушных мигрантов происходит в сезоны года с  $V_B \geq u_k$ .

В табл. 8 приведены загрязняющие направления ветра в различных городах СССР [23]. Указанные в табл. 8 направления ветров обуславливают особенности формирования ореолов частичной метаморфизации подземных вод.

К числу факторов частичной техногенной метаморфизации подземных вод, на которые не обращалось должного внимания, относится форма нахождения воздушных мигрантов в атмосфере и их относительная устойчивость в процессах химического и фотохимического разрушения. Форма воздушной миграции ингредиента определяет дальность его переноса, интенсивность отмеченных выше физико-химических процессов в атмосфере, эффективность захвата атмосферными осадками, миграционную способность в зоне аэрации. В настоящее время различают следующие формы воздушных мигрантов по их физическому состоянию — парогазовую и аэрозольную. В парогазовой и аэрозольной форме мигрируют органические соединения, в том числе и пестициды, тяжелые металлы [121, 122, 182, 337].

В табл. 9 приведены данные Р.А. Кулматова с сотрудниками [122], характеризующие формы миграции мышьяка, селена и ряда тяжелых металлов в атмосфере города, промышленных зонах производства цинка и меди. Из таблицы следует, что основной формой атмосферного переноса тяжелых металлов и мышьяка является аэрозоль ( $\geq 2/3$ ). Селен преимущественно концентрируется в парогазовой фазе. Таким образом, в первом приближении можно ожидать, что с атмосферными осадками в зону аэрации попадет не более  $1/3$  количества тяжелых металлов и мышьяка,  $1/2$  — селена.

По химическому составу парогазовая фаза и аэрозоли представлены исходными органическими соединениями и продуктами их деструкции, соединениями тяжелых металлов с неорганическими и органическими лигандами (в том числе и металлоорганическими соединениями), сорбируемыми формами тяжелых металлов и органических соединений на частицах пыли, тяжелыми металлами, входящими в кристаллическую решетку минералов пыли и в состав аморфных продуктов их гидролиза в атмосфере. Так, по данным А.З. Миклишанского и др. [139], в свеже-

Таблица 8

Загрязняющие направления ветра в различных городах СССР

Город	Направление ветра	Город	Направление ветра	Город	Направление ветра
Архангельск	В	Кривой Рог	ЮВ, В, СВ	Минск	СВ, С
Ашхабад	С, СЗ	Калинин	С	Мурманск	ЮВ, Ю
Белгород	ЮЗ	Ленинград	ЮВ, ЮЗ	Новороссийск	Ю, ЮЗ
Владивосток	В	Липецк	СВ	Омск	СВ, С, СЗ
Горький	ЮВ, ЮЗ	Магнито-горск	С	Фрунзе	ЮВ, СЗ
Киев	ЮВ, ЮЗ				

Таблица 9

Формы переноса мышьяка, селена и ряда тяжелых металлов в атмосфере города и промышленных зон производства цинка и меди

Химический элемент	Город		Промышленная зона производства цинка		Промышленная зона производства меди	
	парогазовая фаза	аэрозоль	парогазовая фаза	аэрозоль	парогазовая фаза	аэрозоль
As	<u>50</u>	<u>63</u>	<u>190</u>	<u>15 037</u>	<u>80</u>	<u>650</u>
	44,2	55,8	0,2	99,8	11,0	89,0
Se	<u>38</u>	<u>19</u>	<u>100</u>	<u>82</u>	<u>60</u>	<u>58</u>
	66,7	33,3	55,0	45,0	50,8	49,2
Cd	<u>100</u>	<u>176</u>	<u>1000</u>	<u>2300</u>	<u>110</u>	<u>3120</u>
	26,2	63,8	30,3	69,7	3,1	96,9
Co	<u>1,2</u>	<u>32</u>	<u>0,8</u>	<u>16</u>	<u>26</u>	<u>54</u>
	3,0	97,0	5,0	95,0	32,5	67,5
Cu	<u>5</u>	<u>450</u>	<u>100</u>	<u>27 470</u>	<u>100</u>	<u>33 460</u>
	1,1	98,9	0,4	99,6	0,3	99,7
Zn	<u>50</u>	<u>7150</u>	<u>130</u>	<u>202 430</u>	<u>500</u>	<u>18 470</u>
	0,7	99,3	0,1	99,9	2,6	97,4
Sb	<u>2,2</u>	<u>112,5</u>	<u>17</u>	<u>25 045</u>	<u>20</u>	<u>360</u>
	2,2	97,8	0,1	99,9	5,3	94,7
Cr	<u>32,7</u>	<u>12</u>	<u>250</u>	<u>154</u>	<u>50</u>	<u>350</u>
	73,2	26,8	61,6	38,4	12,5	87,5

Примечание. В числителе — содержание элемента в  $\text{нг/м}^3$ , в знаменателе — в % от суммы для каждой зоны.

выпавшем снеге г. Москвы с органическими лигандами было связано (в % от суммарного содержания): цинка и железа по 19, ртути 25, хрома 42, меди 11. В старом снеге содержание рассматриваемых соединений увеличивается за счет дополнительной сорбции. Наши исследования, проведенные в крупных промышленных районах, показали, что в составе комплексных соединений тяжелых металлов с органическими лигандами в атмосферных осадках присутствуют (в %): свинец 46–98, медь 38–72, цинк 36–65, железо 78–98, марганец 28–57, никель 21–46. Исследованиями Ф.Я. Ровинского и др. [182] установлено, что соотношение газообразных и аэрозольных форм хлорорганических пестицидов в воздухе над континентами составляет 0,5–0,9, причем значительная часть пестицидов сорбируется на частицах пыли.

В настоящее время доказано, что поступление ингредиентов из атмосферы на поверхность Земли находится в прямой зависимости от размеров частиц аэрозолей в сочетании с особенностями температурной стратификации атмосферы. Обобщение данных по глобальному фоновому мониторингу и собственных результатов исследований в различных регионах свидетельствует о том, что в частичной метаморфизации подземных вод участвуют как газообразные соединения, так и аэрозоли.

Как отмечалось выше, контрастность и протяженность техногенных гидрогеохимических аномалий в пределах ореола частичной метаморфизации подземных вод при прочих равных условиях определяется интенсивностью химической и фотохимической деструкции ингредиента в атмосфере. Большая группа воздушных мигрантов (в том числе и фенолов) характеризуется кинетикой атмосферной деструкции первого порядка [75]:

а) гомогенные процессы:

$$C = C_0 \exp(-k\tau); \quad (1)$$

б) топохимические процессы в аэрозолях:

$$C = C_0 \exp(-k\tau^n), \quad (2)$$

где  $n = \sigma + 3$ . В уравнениях (1) и (2)  $C$  и  $C_0$  — концентрации ингредиентов на период времени  $\tau > 0$  и  $\tau = 0$ ;  $k$  — константа скорости процесса;  $\sigma$  — число элементарных стадий превращения зародышей реакционных ядер на поверхности раздела твердых фаз в активные центры процесса. Ориентировочная оценка дальности воздушной миграции в этих случаях может быть проведена по величине средней продолжительности существования ингредиента в атмосфере  $\tau_{1,00} = 1/k$  и средней скорости преобладающего ветра  $V_{в}$ . Как показывают натурные наблюдения, при  $H \leq 100$  максимальная протяженность ореола частичной метаморфизации подземных вод вдоль факела пылегазовыбросов в среднем составляет  $(25-20)H$ , при  $H = 300-400$  м  $(20-15)H$ .

Как отмечалось в главе I, в атмосферу в огромных количествах выбрасываются газообразные и аэрозольные соединения макрокомпонентов ( $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$  и т.д.). Какова их роль в частичной метаморфизации подземных вод? В основном она сводится к изменению их кислотно-щелочных условий. Преобладание в газовой выхлопной смеси окислов серы и азота приводит к повышению кислотности атмосферных осадков, что отмечалось в ряде стран Западной Европы [86], и соответственно подземных вод [290].

При наличии в газовой выбросах аммиака наблюдается подщелачивание подземных вод.

Материалы многолетних натурных исследований показывают, что в сельскохозяйственных регионах качественный спектр техногенных гидрогеохимических аномалий в пределах ореола частичной метаморфизации подземных вод обуславливается в конечном счете видом сложившейся природно-техногенной экосистемы. Например, для регионов хлопководства характерно формирование ореолов загрязнения подземных вод ДДТ или его заменителями, его метаболитами — ДДД, ДДЕ (см. главу VIII). В регионах рисоразведения подземные воды загрязняются пропанидом и его метаболитом 3,4-дихлоранилином. Таким образом, здесь решающее значение имеет вид сельскохозяйственной культуры и ее агротехника. В промышленно развитых регионах такую доминирующую роль играет преобладающая геологическая формация, содержащая сырье для промышленного производства, и ее приуроченность к определенным тектоническим структурам. В связи с этим наблюдаются следующие закономерности.

Ореолы частичной метаморфизации подземных вод в пределах древних платформ включают техногенные аномалии тяжелых металлов, фтора, мышьяка, селена, органических соединений, различных классов. Подобное сочетание обуславливается приоритетом таких промышленно-сырьевых геологических формаций, как угленосная, рудная (железо- и марганцоворудные, полиметаллическая, бокситоносная), фосфоритоносная, нефtegазоносная. Они определяют развитие добывающей, обогатительной, металлургической, химической, теплоэнергетической промышленности. Перечисленные отрасли отличаются высоким пылегазоотведением. Ореолы частичной метаморфизации подземных вод в пределах молодых платформ, зон сочленения платформ и складчатых областей преимущественно формируются в результате поступления микрокомпонентов из числа органических соединений. Они представлены углеводородами нефти и нефтепродуктов, ароматическими углеводородами, выбрасываемыми в атмосферу предприятиями нефтегазодобывающей и перерабатывающей, химической (органический синтез) и нефтехимической промышленности. Спектр техногенных аномалий здесь обуславливается главенствующей ролью нефтегазовых формаций.

Для межгорных впадин складчатых областей характерно развитие ореолов частичной техногенной метаморфизации подземных вод с участием главным образом тяжелых металлов и органических соединений из числа флотоагентов. Наличие угленосной, рудных (в пределах складчатых систем) формаций определяет преимущественное развитие добывающей, обогатительной, металлургической (выплавка цветных металлов) и теплоэнергетической промышленности. Основными компонентами пылегазовыбросов предприятий перечисленных отраслей являются тяжелые металлы и летучие флотоагенты (в первую очередь фенолы), которые с атмосферными осадками поступают в подземные воды.

Как отмечалось выше, частичная метаморфизация подземных вод протекает с высокими скоростями. В зависимости от степени естественной защищенности водоносных горизонтов и комплексов формирование рассматриваемых ореолов завершается в течение 0,4–1,5 лет. Как правило,

в начальный период функционирования источника загрязнения скорость формирования ореола частичной метаморфизации существенно превышает таковую полной техногенной метаморфизации. Это характерно для сельскохозяйственных регионов и районов развития отраслей промышленности с высоким объемом пылегазоотведения и (или) наличием накопителей сточных вод с большой площадью испаряющей поверхности. Данное положение хорошо иллюстрируется рисунком 10, детально рассмотренным ранее. Здесь лишь отметим, что ореол частичной метаморфизации грунтовых вод в этом регионе сформировался в течение полугода с начала функционирования хвостохранилища (рис. 10, а). По своим размерам он намного превышал площадь ореола полностью метаморфизованных вод. В последующие периоды (рис. 10, б, в) ореол полностью метаморфизованных грунтовых вод сначала совпадает, а затем и превышает по площади первый ореол. Это обуславливается высокими скоростями миграции ингредиентов в загрязненном пласте (~2000 м/год).

Полная техногенная метаморфизация подземных вод преимущественно наблюдается в промышленно развитых регионах<sup>2</sup>. Она характеризуется следующими закономерностями:

1) происходит в результате поступления водных мигрантов при благоприятном сочетании техногенных факторов 2- и 3-й групп с природными факторами, особенно 1-, 3- и 4-й, а при выбросе значительных количеств твердых отходов — и факторов 2-й группы;

2) протекает в промышленно развитых регионах в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$ ;  $\text{HCO}_3(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CO}_3$ ; в сельскохозяйственных регионах в направлении  $\text{HCO}_3(\text{SO}_4) \rightarrow \text{NO}_3$ ;

3) происходит поэтапно во времени и пространстве; каждый этап по времени совпадает с периодом определенной интенсивности и технологии производства, технологии очистки его отходов;

4) для каждого этапа техногенной метаморфизации в конкретных геолого-гидрогеологических условиях характерен единый генетический ряд метаморфизованных подземных вод, формирование которых протекает под воздействием определенного комплекса физико-химических и биохимических процессов массообмена, отличающихся высокой интенсивностью;

5) спектр формирующихся техногенных гидрогеохимических аномалий в пределах промышленных регионов при прочих равных условиях определяется преобладающей геологической формацией или комплексом формаций, содержащих промышленное сырье; для сельскохозяйственных регионов характерны лишь локальные техногенные аномалии нитратов в условиях развития интенсивного земледелия и интеграции животноводства;

6) контрастность и протяженность техногенных гидрогеохимических аномалий контролируются техногенными факторами 2- и 3-й групп и природными факторами 3- и 4-й групп, действие которых предопределяется структурно-формационными факторами;

<sup>2</sup> В сельскохозяйственных регионах полная метаморфизация главным образом грунтовых вод отмечается локально в пределах территорий крупных животноводческих и птицеводческих комплексов (см. главу VIII).

7) отличается быстротой протекания во времени и пространстве по сравнению с природными геохимическими процессами;

8) характеризуется повышением закомплексованности компонентов по мере углубления метаморфизации подземных вод (см. главу III);

9) приводит к значительным нарушениям природной гидрогеохимической зональности, особенно в пределах молодых платформ и зон сочленения платформ со складчатыми областями.

Как отмечалось ранее, полная техногенная метаморфизация подземных вод происходит в результате инфильтрации сточных вод, атмосферных осадков, содержащих продукты выщелачивания твердых отходов, и (или) питания пластовых вод загрязненными водами других горизонтов. Таким образом, доминирующее значение здесь имеют техногенные факторы 2- и 3-й групп. При загрязнении подземных вод в результате инфильтрации сточных вод и питания загрязненными водами других горизонтов из числа природных факторов 1-й группы доминирующее значение приобретают выдержанность по площади региональных водоупоров, степень их фациальной однородности и соотношение напоров вод конкретных горизонтов. Роль твердых отходов в рассматриваемом процессе весьма существенна в регионах развития химической (особенно производства удобрений), галургической, горнодобывающей, металлургической промышленности. При этом приоритетными становятся природные факторы 2-й группы в сочетании с факторами 1-й группы. Природные факторы 3- и 4-й групп обуславливают контрастность и протяженность формирующихся гидрогеохимических аномалий.

В табл. 10 систематизированы материалы, дающие представления об основных направлениях техногенной метаморфизации подземных вод I подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы и о ведущей роли структурно-тектонического и формационного факторов. Как видно из табл. 10, полная техногенная метаморфизация подземных вод в промышленно развитых регионах протекает главным образом в направлении замещения гидрокарбонат-ионов сульфат- и (или) хлорид-ионами. Тенденция замещения гидрокарбонат- или сульфат-ионов карбонат-ионами наблюдается лишь в регионах, специализирующихся на производстве глинозема и обогащении фосфатных пород. Сравнительный анализ материалов табл. 10 показывает следующее. Полная техногенная метаморфизация подземных вод осадочного чехла древних платформ преимущественно завершается формированием вод сульфатного типа, в меньшей степени хлоридного и карбонатного типов; молодых платформ — хлоридного типа. В зонах сочленения платформ и складчатых областей преобладающим направлением техногенной метаморфизации является  $\text{HCO}_3(\text{SO}_4) \rightarrow \text{Cl}$ . В складчатых областях происходит формирование загрязненных подземных вод главным образом сульфатного типа.

Отмеченные закономерности обусловлены комплексом промышленно-сырьевых геологических формаций, которые определяют развитие конкретных отраслей промышленности, а в конечном счете и химический состав промышленных отходов, в первую очередь сточных вод. Основные направления полной техногенной метаморфизации подземных вод древних платформ обуславливаются сочетанием рудных, угленосной, фосфоритноносной, в меньшей степени эвапоритовых, бокситоносной и нефтега-

Таблица 10

Роль структурно-тектонического и формационного факторов в техногенной метаморфизации подземных вод I подзоны техногенеза континентальной гидросферы

Тектоническая структура III порядка	Промышленно-сырьевая геологическая формация	Доминирующие отрасли промышленности	Направление техногенной метаморфизации вод
1	2	3	4
Древняя платформа			
Авлакоген, синеклиза, антеклиза	Нефтегазоносная	Нефтегазодобывающая, перерабатывающая, химическая, нефтехимическая	C I → C1 IIIб C II → S IIIа, C II → C1 IIIб
Экзогональная синеклиза, грабен	Галогенно-эвапоритовая	Галургическая, содовая, производство удобрений	C II → C1 IIIб
Синеклиза	Углиносная	Угледобывающая, теплоэнергетическая	C II → S II
	Фосфоритоносная	Обогатительная Производство фосфорной кислоты удобрений и желтого фосфора	C II → C I C II → → S II → S IIIа
Щит	Железо- и марганцеворудная	Добывающая, обогатительная, металлургическая (черных металлов), машиностроительная, станкостроительная, металлообрабатывающая	C I → S II C II → S II
	Полиметаллическая рудная	Добывающая, обогатительная, металлургическая (цветных металлов), машино- и станкостроительная, металлообрабатывающая	C I → S I C II → S II
Щит, антеклиза	Бокситоносная	Глиноземно-алюминиевая	C II → C I S II → C I
Молодая платформа			
Синеклиза, грабен	Газоносная, нефтеносная	Добывающая, перерабатывающая, нефтехимическая	C I → C1 IIIб C II → C1 III б
Щит, антеклиза, синеклиза	Бокситоносная	Глиноземно-алюминиевая	C II → C I S II → C I
Зона сочленения платформ и складчатых областей			
Краевой прогиб	Нефтегазоносная	Добывающая, перерабатывающая, химическая, нефтехимическая	C II → C1 IIIб C II → S II; S II → C1 III б
	Галогенно-эвапоритовая	Нефтегазоносная	C II → C1 IIIб
	Углиносная	Добывающая, обогатительная, теплоэнергетическая	C II → S II

Таблица 10 (окончание)

1	2	3	4
Складчатая область			
Срединный массив, складчатая система	Золоторудная, полиметаллическая, редкометалльная, настурано-арсенитовая, халькозин-карнотит-настурановая	Добывающая, обогатительная, металлургическая (цветных металлов)	C I → S II C II → S II
Межгорная впадина	Угленосная	Добывающая, обогатительная, теплоэнергетическая, металлургическая (цветных металлов)	C II → S II C I → S II
Межгорная, предгорная впадина	Нефтегазоносная	Добывающая, перерабатывающая нефтехимическая	C I → C I IIIб C II → C I IIIб

Примечания. 1. При составлении таблицы использованы результаты исследований автора и материалы работ [44, 50, 100, 108, 144, 167, 179, 190, 204, 205]. 2. Направления техногенной метаморфизации подземных вод даны в индексах классификации Алекина—Посохова [175].

зоносной формаций; молодых платформ — преимущественно нефте- и газоносных формаций; зон сочленения платформ и складчатых областей — нефтегазоносных, эвапоритовых, рудных, угленосной формаций; складчатых областей — рудных, угленосной, нефтегазоносной формаций.

Перечисленные выше геологические формации древних платформ, за исключением нефтегазоносной и бокситоносной, являются основой развития отраслей промышленности, сбрасывающих сточные воды сульфатного типа, твердые отходы, содержащие сульфаты, сульфиды. Для молодых платформ наиболее характерно развитие нефтегазодобывающей, перерабатывающей, нефтехимической промышленности, сточные воды которых представлены попутными водами нефтегазодобычи и сточными водами главным образом хлоридного типа. В зонах сочленения платформ и складчатых областей сосредоточены предприятия, сбрасывающие стоки хлоридного типа и твердые отходы, содержащие галит (за исключением теплоэнергетики). В складчатых областях рудные, угленосная формации определяют развитие отраслей промышленности, отводящих сульфатные стоки, а нефтегазоносные формации обуславливают сброс сточных вод хлоридного типа.

Сопоставление метаморфизованных подземных вод, приуроченных к различным тектоническим структурам III порядка, показывает следующее (табл. 10). В центральной части древних платформ формируются, как правило, загрязненные воды сульфатного типа. Только при наличии фосфоритоносной формации в районах добычи и обогащения фосфатных руд техногенная метаморфизация подземных вод протекает в направлении накопления карбонат-ионов. В периферийных частях наблюдается формирование загрязненных подземных вод хлоридного и карбонатного типов.

Таблица 11

## Основные показатели техногенной метаморфизации грунтовых вод

Тектоническая структура II порядка	Промышленное производство	Грунтовые воды				
		химический состав	минерализация, г/л	pH	$K_1$	$K_2$
1	2	3	4	5	6	7

## Метаморфизованные воды карбонатного типа

Древняя платформа	Обогащение фосфатных руд	$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Na}$ , 0,4	<u>0,4</u>	<u>6,7</u>	<u>32,7</u>
		$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$	1,2	8,8	61,7
	Глиноземно-алюминиевое производство	$\text{HCO}_3-\text{Na}$	<u>0,5</u>	<u>7,4</u>	<u>5,6</u>
		4,0	8,8	28,9	
		$\text{CO}_3-\text{Na}$	<u>0,6</u>	<u>9,0</u>	<u>7,3</u>
			26,7	13,3	108,9
Молодая платформа	То же	$\text{HCO}_3-\text{Na}$	<u>0,7</u>	<u>7,6</u>	<u>3,2</u>
			4,2	8,8	37,4
		$\text{CO}_3-\text{Na}$	<u>4,4</u>	<u>9,0</u>	<u>8,2</u>
			36,3	13,6	115,7

## Метаморфизованные воды сульфатного типа

Древняя платформа	Органический синтез	$\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na}(\text{Ca})$	<u>0,9</u>	<u>5,0</u>	<u>0,8</u>
			16,8	6,0	2,0
		$\text{SO}_4-\text{Ca}$	<u>1,1</u>	<u>5,2</u>	<u>3,4</u>
			2,6	7,7	16,4

Грунтовые воды		Ионно-солевой комплекс пород		Приоритетные физико-химические и биохимические процессы техногенной метаморфизации грунтовых вод	Число проб вод
$K_3$	$K_4$	поровые воды	обменные катионы		
8	9	10	11	12	13

Метаморфизованные воды карбонатного типа

$\frac{0,4}{0,9}$	$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Na}$	$\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$	Обменная адсорбция натрия, осаждение кальцита, соосаждение ортофосфатов, сорбция органических флотоагентов	231
$\frac{0,04}{0,4}$	$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$	$\text{Na} \gg \text{Mg} > \text{Ca}$	Обменная адсорбция натрия, осаждение кальцита, щелочной гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1219
0,00	$\text{CO}_3-\text{HCO}_3-\text{Na}$	$\text{Na} \gg \text{Mg} + \text{Ca}$	Обменная адсорбция натрия, осаждение кальцита и доломита, техногенный метасоматоз, щелочной гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1203
$\frac{0,03}{0,3}$	$\text{HCO}_3-\text{Na}$	$\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$	Обменная адсорбция натрия, осаждение кальцита, щелочной гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	836
0,0	$\text{CO}_3-\text{HCO}_3-\text{Na}$	$\text{Na} \gg \text{Mg} + \text{Ca}$	Обменная адсорбция натрия, осаждение кальцита и доломита, техногенный метасоматоз, щелочной гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	197

Метаморфизованные воды сульфатного типа

$\frac{0,02}{1,8}$	$\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$	$\text{Na} \gg \text{Ca} > \text{Mg}$	Обменная адсорбция кальция (натрия), осаждение-растворение техногенного гипса, химическое и биохимическое окисление органических соединений,	827
$\frac{1,7}{188,8}$	$\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Ca}$	$\text{Ca} \gg \text{Mg} > \text{Na}$	осаждение и хемосорбция тяжелых металлов	528

Таблица 11 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	
Древняя платформа	Добыча и обогащение руд черных и цветных металлов, металлургия	Cl-SO <sub>4</sub> -Na	<u>3,0</u> 8,0	<u>4,7</u> 5,2		<u>3,8</u> 5,1	
		Машино- и приборостроение, металло-обработка, теплоэнергетика	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca-Na, SO <sub>4</sub> -Ca-Na	<u>0,4</u> 1,0	<u>7,0</u> 8,6	<u>0,3</u> 2,8	
	Производство удобрений	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca, SO <sub>4</sub> -Ca	<u>0,4</u> 2,9	<u>7,0</u> 8,4	<u>0,3</u> 1,5		
			SO <sub>4</sub> -Ca(Na)	<u>0,9</u> 1,6	<u>6,5</u> 7,4	<u>0,6</u> 0,8	
		SO <sub>4</sub> -Na(Ca), SO <sub>4</sub> -Cl-Na(Ca)	<u>2,0</u> 6,7	<u>6,1</u> 6,5	<u>0,5</u> 2,9		
	Складчатая область срединный массив межгорная впадина	Добыча и обогащение руд цветных металлов, цветная металлургия	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca-Mg, SO <sub>4</sub> -Ca-Mg	<u>0,3</u> 1,6	<u>3,6</u> 6,8	<u>0,5</u> 101,6	
			Cl-SO <sub>4</sub> -Na	<u>1,4</u> 2,6	<u>6,9</u> 8,3	<u>0,2</u> 0,4	
		Обогащение руд цветных металлов, металлургия, теплоэнергетика	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca, SO <sub>4</sub> -Ca	<u>0,5</u> 2,0	<u>6,3</u> 7,5	<u>1,0</u> 7,1	
				SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca-Na, SO <sub>4</sub> -Ca-Na	<u>0,5</u> 2,0	<u>6,0</u> 7,7	<u>0,3</u> 4,4
			Метаморфизованные воды хлоридного типа				
Древняя платформа		Переработка нефти и органический синтез	Cl-Na	<u>1,5</u> 22,5	<u>6,7</u> 4,4		

8	9	10	11	12	13
	$\frac{0,8}{2,5}$	Cl-SO <sub>4</sub> - Na-Ca	Na > Ca > Mg	Обменная адсорбция кальция (натрия), химическое и биохимическое окисление сульфидов, гетерогенные процессы окисления-восстановления, осаждение-растворение техногенного гипса, хемосорбция и осаждение тяжелых металлов	2373
	$\frac{0,4}{1,5}$	SO <sub>4</sub> - HCO <sub>3</sub> -Ca SO <sub>4</sub> -Ca- Na	Ca > Mg ≧ Na Ca ≧ Na > Mg	Обменная адсорбция кальция, осаждение-растворение техногенного гипса, осаждение и хемосорбция тяжелых металлов,	1987
	$\frac{1,3}{14,2}$	O <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> - Ca O <sub>4</sub> -Ca	Ca > Mg ≧ Na	кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	
	$\frac{1,2}{36,6}$	SO <sub>4</sub> -Ca- Na	Ca ≧ Na > Mg Ca > Mg ~ Na	Обменная адсорбция кальция и магния, осаждение техногенного гипса, соосаждение ортофосфатов и арсенатов, кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов	1286
	$\frac{0,1}{0,9}$	SO <sub>4</sub> -Na- Ca	Na > Ca > Mg		
	$\frac{0,2}{49,5}$	SO <sub>4</sub> - HCO <sub>3</sub> -Ca SO <sub>4</sub> -Ca-Mg	Ca ≧ Mg ≧ Na	Обменная адсорбция кальция (магния, натрия), кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород, хемосорбция тяжелых металлов, мышьяка, органических флотоагентов	487
	$\frac{0,2}{0,5}$	Cl-SO <sub>4</sub> - Na-Ca	Na > Ca > Mg	Осаждение-растворение техногенного гипса, осаждение тяжелых металлов, растворение их техногенных осадков, хемосорбция их суглинистым и супесчаным заполнителем	113
	$\frac{2,6}{9,5}$	SO <sub>4</sub> - HCO <sub>3</sub> -Ca	Ca > Mg > Na		1789
	$\frac{0,7}{1,8}$	SO <sub>4</sub> -Ca SO <sub>4</sub> - HCO <sub>3</sub> -Ca- Na, SO <sub>4</sub> - Ca-Na	Ca > Na > Mg		

Метаморфизованные воды хлоридного типа

$\frac{1,1}{41,8}$	$\frac{0,03}{0,3}$	Cl-Na-Ca Cl-Na	Na ≧ Ca + Mg Na > Ca > Mg	Обменная адсорбция натрия, окисление органических соединений, сорбция углеводородов и тяжелых металлов, осаждение тяжелых металлов, кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1247
--------------------	--------------------	-------------------	------------------------------	--	------

Таблица 11 (окончание).

1	2	3	4	5	6	7
Древняя платформа	Добыча нефти и газа	Cl-Na	<u>1,5</u>	<u>6,7</u>		
			11,6	7,3		
	Производство калийных удобрений	Cl-Na	<u>1,9</u>	<u>3,8</u>		
			39,5	8,0		
Молодая платформа	Переработка нефти и газа, органический синтез	Cl-Na	<u>3,9</u>	<u>7,0</u>		
			10,6	7,8		
	Добыча нефти и газа	Cl-Ca-Na	<u>39,8</u>	<u>6,6</u>		
			80,7	7,2		
Зона сочленения платформ и складчатых областей	Производство содопродуктов	Cl-Na	<u>9,0</u>	<u>7,7</u>		
			30,4	8,4		
		Cl-Na	<u>32,0</u>	<u>6,8</u>		
			103,6	8,2		
Добыча калийных руд и производство калийных удобрений	Cl-Na		<u>1,3</u>	<u>6,7</u>		
			31,7	7,8		
			35,8	5,8		
			<u>108,6</u>	<u>7,4</u>		

Примечания. 1. Водоносные породы представлены разнотернистыми песками, супесями, суглинками, галечниками с суглинистым заполнителем. 2. В графах 4-9 в числителе дана минимальная величина, в знаменателе - максимальная.

Как отмечалось выше, основной тенденцией техногенной метаморфизации подземных вод молодых платформ является направление  $\text{SO}_4(\text{HCO}_3) \rightarrow \text{Cl}$ . В регионах развития бокситоносной формации техногенная метаморфизация завершается накоплением в водах карбонат-ионов. Переход к складчатым областям осуществляется через метаморфизованные воды складчатого типа. В складчатых областях они сменяются метаморфизован-

8	9	10	11	12	13
<u>1,6</u> 12,7	<u>0,3</u> 0,7	Cl-Na-Ca Cl-Na	Na > Ca > Mg Na ≧ Ca + Mg	Обменная адсорбция натрия, окисление и биоокисление, а также сорбция углеводов; сорбция иода и брома, кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1109
<u>11,5</u> 453,1	<u>0,06</u> 0,6	Cl-Ca-Na Cl-Na	Na > Ca > Mg Ca > Na > > Mg > K	Обменная адсорбция калия и натрия, гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	949
<u>4,7</u> 11,6	<u>0,05</u> 0,09	Cl-Na-Ca Cl-Na	Na > Ca > Mg	Обменная адсорбция натрия, окисление и биоокисление углеводов и их сорбция, кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1588
<u>35,9</u> 212,4	<u>0,44</u> 1,04	Cl-Na-Ca Cl-Ca-Na	Na ≧ Ca > Mg Na > Ca ≧ Mg	Обменная адсорбция натрия, окисление и биоокисление углеводов и их сорбция, а также брома и иода, гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1317
<u>5,3</u> 64,7 <u>3,1</u> 198,0	<u>0,01</u> 0,10 <u>0,01</u> 0,10	Cl-Na-Ca Cl-Na	Na ≧ Ca + Mg Na ≧ Ca + Mg Na	Обменная адсорбция натрия, гидролиз силикатов и алюмосиликатов пород	1913
<u>4,6</u> 199,0	<u>0,01</u> 0,10	Cl-Na-Ca Cl-Na	Na ≧ Ca + + Mg > K Na > K ≧ ≧ Ca + Mg	Обменная адсорбция натрия и калия, кислый гидролиз силикатов пород, сорбция фтора, брома и иода	248

ными сульфатными водами. Таким образом, введенный нами структурно-формационный подход позволил впервые выявить глобальные закономерности и превратить на первый взгляд стихийно-хаотическое явление загрязнения подземных вод в закономерный процесс эволюции.

В табл. 11 и 12 приведены данные, наиболее полно раскрывающие сделанные выше обобщения. Они характеризуют не только особенности из-

Таблица 12

Основные показатели техногенной метаморфизации пластовых вод I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы

Тектоническая структура II порядка	Промышленное производство	Водоносные породы	Метаморфизованные воды			
			химический состав	минерализация,	pH	K <sub>1</sub>
1	2	3	4	5	6	7
Метаморфизованные воды сульфатного типа						
Древняя платформа	Органический синтез, переработка нефти и газа	Известняки, мергели	SO <sub>4</sub> Cl-Ca-Na	<u>2,8</u>	<u>6,4</u>	
			Cl-SO <sub>4</sub> -Ca-Na	<u>6,2</u>	<u>7,4</u>	
		Известняки, доломиты	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -	<u>0,4</u>	<u>7,6</u>	
			Mg-Ca, SO <sub>4</sub> -Mg-Ca	<u>1,3</u>	<u>8,0</u>	
			SO <sub>4</sub> -Cl-Ca	<u>1,3</u>	<u>7,7</u>	
				<u>3,6</u>	<u>7,3</u>	
	Производство удобрений	Известняки, мергели, доломиты	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca	<u>0,8</u>	<u>6,3</u>	
			SO <sub>4</sub> -Ca	<u>3,7</u>	<u>7,5</u>	
			SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca-Mg,			
			SO <sub>4</sub> -Ca-Mg			
Металлургия машино- и приборостроения, металлообработка, теплоэнергетика	То же		SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Mg-Ca	<u>0,3</u>	<u>7,4</u>	
			Mg-Ca	<u>1,2</u>	<u>8,6</u>	
			SO <sub>4</sub> -Mg-Ca			
			SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Mg-Na			
			HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Mg-Na			
			SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Ca-Na			
			SO <sub>4</sub> -Ca-Na			
Метаморфизованные воды хлоридного типа						
Производство содопродуктов	Известняки, мергели		Cl-Ca-Na	<u>9,7</u>	<u>6,7</u>	
				<u>26,0</u>	<u>7,0</u>	
			Cl-Ca-Na	<u>38,6</u>	<u>6,6</u>	
				<u>103,8</u>	<u>7,6</u>	
Молодая платформа	Нефтегазодобыча	То же	Cl-Na	<u>16,8</u>	<u>6,5</u>	
				<u>48,6</u>	<u>7,3</u>	
Зона сочленения платформ и складчатых областей	Нефтедобыча	Известняки, доломиты	Cl-Na	<u>1,0</u>	<u>6,9</u>	
				<u>6,0</u>	<u>7,4</u>	

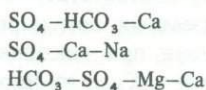
Метаморфизованные воды			Ионно-солевой комплекс пород		Приоритетные физико-химические и биохимические процессы техногенной метаморфизации пластовых вод	Число проб вод
$K_2$	$K_3$	$K_4$	поровые воды	обменные катионы		
8	9	10	11	12	13	14

Метаморфизованные воды сульфатного типа

$\frac{0,4}{1,0}$	$\frac{0,4}{1,0}$	$SO_4 - Cl - Ca -$			Осаждение-растворение техногенного гипса, окисление и сорбция органических соединений, осаждение и сорбция тяжелых металлов	546
$\frac{0,7}{5,1}$	$\frac{13,9}{175,2}$	$Na, SO_4 - Cl -$ $Na - Ca, Cl -$ $SO_4 - Ca - Na$				

$\frac{0,4}{0,8}$	$\frac{0,2}{2,6}$	$SO_4 - Cl - Ca - Mg$				396
$\frac{0,3}{1,1}$	$\frac{3,9}{11,6}$	$SO_4 - HCO_3 - Ca - Mg$ $SO_4 - Ca - Mg$			Осаждение-растворение техногенного гипса, метасоматоз флюорита по гипсу, соосаждение ортофосфатов и арсенатов, осаждение тяжелых металлов	2889

$\frac{0,3}{3,1}$	$\frac{0,6}{16,7}$	$SO_4 - HCO_3 - Mg - Ca$ $SO_4 - Ca - Mg$			Осаждение и сорбция тяжелых металлов	3387
-------------------	--------------------	--	--	--	--------------------------------------	------



Метаморфизованные воды хлоридного типа

$\frac{128,8}{196,1}$	$\frac{1,1}{1,6}$	$Cl - Ca - Na$			Выщелачивание пород	436
$\frac{219,7}{288,3}$	$\frac{1,1}{1,6}$	$Cl - Ca - Na$				
$\frac{29,9}{58,7}$	$\frac{0,07}{0,30}$	$Cl - Ca - Na$ $Cl - Na$			Выщелачивание пород, химическая и биохимическая деструкция углеводов, сорбция иода, брома, бора и углеводов породами	2367

$\frac{1,8}{5,0}$	$\frac{0,2}{0,7}$	$Cl - Ca - Na$ $Cl - Na$			Выщелачивание карбонатов, химическое окисление и биодеструкция нефтяных углеводородов и сорбция их породами	1187
-------------------	-------------------	-----------------------------	--	--	---	------

Таблица 12 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Зона сочленения платформ и складчатых областей	Производство содопродуктов	Песчаники, аргиллиты	Cl—Ca—Na	7,6	6,7	
				16,7	7,1	
	Добыча калийных руд и производство калийных удобрений	То же	Cl—Na	39,8	6,6	
				233,0	6,9	
		Известняки, мергели, песчаники		156,6	6,5	
				246,0	6,9	

Примечание. В графах 5—10 в числителе дана минимальная величина, в знаменателе — максимальная.

менения химического состава самих вод, но и ионно-солевого комплекса вмещающих их пород. Для количественной оценки специфики формирования загрязненных подземных вод нами введены следующие коэффициенты их техногенной метаморфизации:

$$K_1 = ([CO_3] + [HCO_3])/[SO_4], \quad K_2 = [SO_4]/([HCO_3] + [Cl]),$$

$$K_3 = [Cl]/([HCO_3] + [SO_4]), \quad K_4 = ([Ca] + [Mg])/[Na].$$

В них суммарные концентрации соответствующих компонентов приведены в мМ/л. Коэффициенты  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  соответственно отражают специфику формирования загрязненных подземных вод карбонатного, сульфатного и хлоридного типов. Теоретически при накоплении в водах соды, сульфатов и хлоридов  $K_1 \rightarrow \infty$ ,  $K_2 \rightarrow \infty$  и  $K_3 \rightarrow \infty$ . Через коэффициент  $K_4$  выражены изменения химической группы вод. В процессе формирования загрязненных вод группы натрия  $K_4 \rightarrow 0$ , групп кальция и магния  $K_4 \rightarrow \infty$ . Материалы табл. 11 и 12 характеризуют следующие закономерности техногенной метаморфизации подземных вод I подзоны техногенеза.

**Метаморфизованные воды карбонатного типа.** Углубленный анализ гидрогеохимических материалов показывает, что техногенная метаморфизация подземных вод в направлении  $С II \rightarrow С I$  и  $S II \rightarrow С I$  (в индексах классификации Алекина—Посохова [175]), как правило, наблюдается в пределах древних и молодых платформ при загрязнении грунтовых вод жидкими отходами обогащения фосфатных руд и глиноземно-алюминиевого производства. Локально содовые грунтовые воды встречаются в промышленных зонах содовых заводов. Их формирование есть следствие случайных потерь готовой продукции. Метаморфизованные пластовые воды карбонатного типа обнаружены в районах подземной выплавки серы [223]. Они встречаются в отдельных пропластках карбонатных пород вблизи зоны действия теплоносителя и значительного распространения не

8	9	10	11	12	13	14
	$\frac{111,7}{146,1}$	$\frac{1,0}{1,3}$	Cl-Ca-Na	Ca > Na $\gg$ $\gg$ Mg	Обменная адсорбция кальция и натрия	1131
	$\frac{61,4}{187,6}$	$\frac{0,05}{0,30}$	Cl-Na-Ca Cl-N	Na > Ca > > Mg Na	Обменная адсорбция натрия, сорбция брома и иода, кислый гидролиз пород	874
	$\frac{104,5}{248,8}$	$\frac{0,05}{0,30}$	Cl-Na	Na > Ca + + Mg Na	Обменная адсорбция натрия и калия песчаниками, кислый гидролиз их силикатов и алюмосиликатов, сорбция брома и иода	287

имеют. Их формирование происходит в результате интенсивного выщелачивания карбонатов при повышенных температурах.

Метаморфизованные содовые грунтовые воды отличаются широким диапазоном изменения минерализации (см. табл. 11). Главное их отличие от природных содовых вод состоит в том, что сода в них не столько генерируется, сколько привносится со сточными водами. Однако поступление техногенной соды приводит к глубоким преобразованиям химического состава жидкой фазы. Формирование загрязненных содовых грунтовых вод протекает в две стадии, которые полностью можно наблюдать лишь в районах глиноземно-алюминиевого производства. На первой стадии происходит формирование нейтральных и щелочных содовых вод с pH 6,7–8,8. Они характеризуются значениями  $K_1 = 3,2 \div 61,7$  и  $K_4 = 0,03 \div 0,9$ . Химический состав поровых вод идентичен таковому гравитационных вод, что указывает на участие пород в формировании химического состава гравитационных вод. Приоритетными физико-химическими процессами являются обменная адсорбция натрия породами и осаждение кальцита, типичным признаком которого служит резкое уменьшение содержания кальция в водах (рис. 15). В калдците концентрируется не только кальций гравитационных вод, но и кальций обменного комплекса пород, вытесненный натрием. При загрязнении грунтовых вод сточными водами обогащения фосфатных руд одновременно с осаждением кальцита наблюдается осаждение ортофосфатов и сорбция органических флотоагентов.

Вторая стадия характеризуется формированием сильнощелочных вод с pH > 9. Ведущим анионом всецело становится карбонат-ион. При этом отмечается дальнейший рост величин  $K_1$  и достижение нулевых значений  $K_4$ , что свидетельствует о значительном накоплении соды в жидкой фазе. Химический состав поровых вод по-прежнему отражает активную роль водовмещающих пород (см. табл. 11). На второй стадии осаждение кальцита сменяется осаждением доломита, вследствие чего содержание маг-

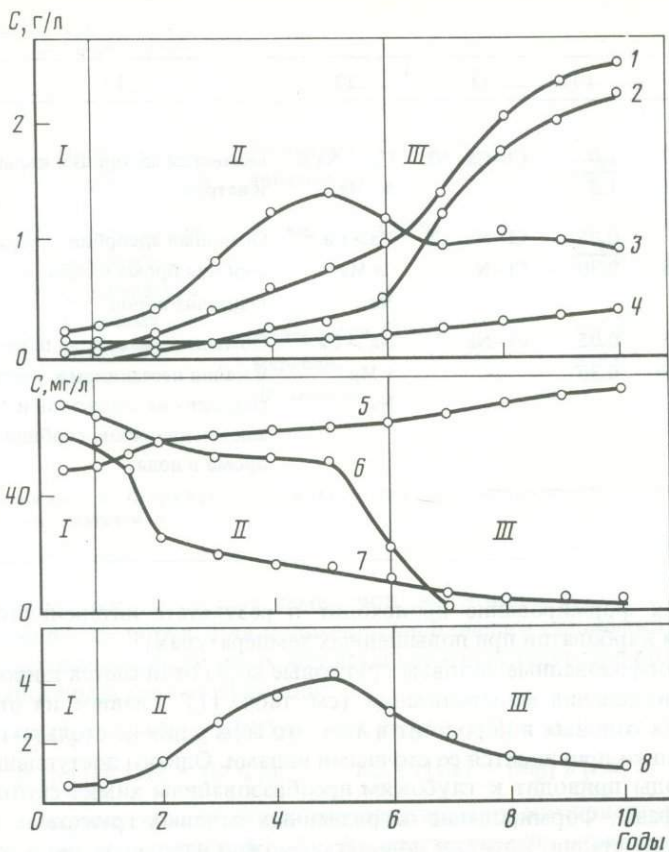


Рис. 15. Динамика техногенной метаморфизации подземных вод в результате поступления сточных вод глиноземно-алюминиевой промышленности

1 – натрий; 2 – бикарбонаты; 3 – карбонаты; 4 – сульфаты; 5 – хлориды; 6 – магний; 7 – кальций; 8 – фтор; химический состав метаморфизованных вод: I – сульфатно-гидрокарбонатный натриевый, II – гидрокарбонатный натриевый, III – карбонатный натриевый

ния в водах снижается практически до нуля (см. рис. 15). Образование указанных выше твердых фаз приводит к появлению нового физико-химического процесса – метасоматоза флюорита по кальциту и доломиту. Формирование содовых вод сопровождается интенсивным щелочным гидролизом силикатов и алюмосиликатов водовмещающих пород, мобилизацией кремния и алюминия (см. главу IV).

Метаморфизованные воды сульфатного типа. Они получили широкое распространение в пределах древних платформ и складчатых областей (табл. 11, 12). Их минерализация варьирует в пределах 0,3–16,8 г/л, а pH 3,6–8,5. Высокоминерализованные воды характерны для древних платформ, а более кислые воды – для складчатых областей (срединный массив, складчатая система). Особенности их формирования отражают коэффициенты  $K_2$  и  $K_4$ . Диапазон изменений  $K_2$  и  $K_4$

для грунтовых вод древних платформ соответственно составляет 0,3–16,4 и 0,02–188,8, для грунтовых вод складчатых областей 0,2–101,6 и 0,2–49,5. Таким образом, более глубокая техногенная метаморфизация природных грунтовых вод происходит в пределах древних платформ.

Химический состав рассматриваемых вод весьма разнообразен. В основном преобладают воды, относящиеся к химическим группам кальция и магния. Данные табл. 11 показывают, что их формирование протекает в результате активного взаимодействия с водовмещающими породами. Определения состава обменных катионов пород свидетельствуют о развитии обменно-адсорбционных процессов с участием кальция и натрия. Кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов контролирует содержание в водах кремниевой кислоты (см. главу IV). При концентрации сульфатов более 400 мг/л наблюдается осаждение техногенного гипса, что способствует накоплению в жидкой фазе сульфатов натрия и магния.

Характерной особенностью формирования грунтовых вод сульфатного типа является развитие процессов осаждения тяжелых металлов, ортофосфатов, соединений мышьяка, химической и биохимической деструкции органических соединений. При наличии в загрязненных водах железа и марганца приоритет приобретают гетерогенные процессы окисления–восстановления.

Метаморфизованные пластовые воды сульфатного типа характерны главным образом для артезианских бассейнов древних платформ. По сравнению с грунтовыми водами они выделяются меньшими величинами минерализации и более узким диапазоном варьирования pH (см. табл. 12). Преобладают воды групп кальция и магния. Коэффициенты техногенной метаморфизации изменяются в пределах  $K_2 = 0,4 \div 5,1$  и  $K_4 = 0,2 \div 175,2$ . Из материалов таблицы следует, что наиболее глубокой техногенной метаморфизации подвергаются природные воды регионов развития нефтегазопереработки и органического синтеза.

Формирование сульфатных пластовых вод, как и грунтовых, начинается с поступления техногенных сульфатов натрия и кальция. Дальнейшее накопление в водах сульфатов натрия связано с осаждением техногенного гипса. Выщелачивание водовмещающих пород оказывает непосредственное влияние на макрокатийный состав вод. Взаимодействие загрязненных вод с доломитами приводит к повышению в них концентрации магния. Этому же способствует и осаждение техногенного гипса. При наличии в водах фтора, фосфатов и мышьяка в зоне образования гипса развиты процессы метасоматоза флюорита по гипсу (см. главу IV), соосаждение ортофосфатов и арсенатов. Для рассматриваемых вод типичны тяжелые металлы. Снижение их концентрации происходит в результате их осаждения и сорбции породами (см. главу V). В подземных водах, загрязненных сточными водами органического синтеза, переработки нефти и газа, приоритетное значение имеет деструкция и сорбция органических соединений.

Метаморфизованные воды хлоридного типа. Данные табл. 11 и 12 подтверждают, что формирование метаморфизованных подземных вод хлоридного типа предопределяется наличием промышленно-сырьевых эвапоритовых и нефтегазоносных формаций. Загрязненные хлоридные воды наблюдаются главным образом в пределах артезианских бассейнов молодых платформ и зон сочленения платформ и складчатых областей.

Преимущественное развитие получили хлоридные натриевые грунтовые воды с широким диапазоном минерализации, 1,5–103,6 г/л при рН 3,8–8,2. Формирование природно-техногенных рассолов отмечается в районах добычи калийных руд, производства калийных удобрений и содопродуктов. Величины коэффициентов техногенной метаморфизации грунтовых вод хлоридного типа изменяются в довольно широких пределах, что свидетельствует о различной глубине трансформации химического состава природных вод: для древних платформ  $K_3 = 1,1 \div 453,1$  и  $K_4 = 0,03 \div 0,7$ , для молодых платформ  $K_3 = 4,7 \div 212,4$  и  $K_4 = 0,05 \div 1,0$ , для зон сочленения платформ и складчатых областей  $K_3 = 3,1 \div 199,0$  и  $K_4 = 0,01 \div 0,11$ .

Главное отличие формирования загрязненных грунтовых вод хлоридного типа от таковых в природных условиях состоит в том, что хлористый натрий в них не генерируется, а привносится из техногенных источников. Поступление его стимулирует глубокое преобразование ионно-солевого комплекса пород в результате обменной адсорбции натрия (см. табл. 11). Понижение кислотности вод приводит к активизации кислого гидролиза силикатов и алюмосиликатов. В метаморфизованных грунтовых водах районов нефтегазодобычи и их переработки, производств органического синтеза приоритетное значение, как правило, имеют процессы деструкции углеводов (см. главы VI, X), осаждения тяжелых металлов и их сорбция породами. Кроме того, наблюдается сорбция породами иода, брома и бора.

Метаморфизованные пластовые воды хлоридного типа имеют практически те же особенности формирования, что и грунтовые воды. В основном распространение получили хлоридные натриевые воды с минерализацией 1,0–246,0 г/л и рН 6,5–7,4 (см. табл. 12). В регионах развития содовой промышленности происходит формирование хлоридных кальциево-натриевых вод, идентичных дистиллерной жидкости (Cl–Ca–Na). Они имеют минерализацию 9,7–103,8 г/л и рН 6,7–7,6. Коэффициенты техногенной метаморфизации рассматриваемых пластовых вод изменяются в следующих пределах: для древних платформ  $K_3 = 128,8 \div 288,3$  и  $K_4 = 1,1 \div 1,6$ , для молодых платформ  $K_3 = 29,9 \div 58,7$  и  $K_4 = 0,07 \div 0,3$ , для зон сочленения платформ и складчатых областей  $K_3 = 1,8 \div 248,8$  и  $K_4 = 0,05 \div 1,3$ . По данным табл. 12 наиболее глубокой техногенной метаморфизации подвергаются пластовые воды зон сочленения платформ и складчатых областей.

Формирование пластовых вод хлоридного типа связано с широким развитием процессов выщелачивания пород, кислого гидролиза минералов терригенных отложений, глубокими преобразованиями ионно-солевого комплекса пород в результате обменной адсорбции натрия, калия (кальция). В хлоридных натриевых водах приоритетное значение имеют химическая и биохимическая деструкция углеводов и других органических соединений, сорбция их породами, а также иода, брома, бора.

Многолетние натурные наблюдения показывают, что в условиях современного техногенеза полная техногенная метаморфизация подземных вод происходит поэтапно во времени и пространстве. Это связано прежде всего с цикличностью развития промышленного производства, когда примерно через каждые 5 лет отмечается существенное увеличение выпускаемой продукции. Такое увеличение достигается за счет наращивания

мощностей предприятий и (или) освоения более прогрессивной технологии. В результате повышается объем сбрасываемых промышленных отходов и изменяется в той или иной мере их химический состав, что влечет за собой применение более прогрессивной технологии их очистки. Таким образом происходит смена приоритетности загрязняющих компонентов и изменение их абсолютного количества, поступающего в водоносные горизонты. В свою очередь это приводит к изменению направленности и интенсивности физико-химических процессов техногенной метаморфизации подземных вод.

Рассматриваемую этапность развития полной техногенной метаморфизации природных подземных вод наиболее четко отражают схематические гидрогеохимические карты рис. 10 и 12. Рисунок 10 показывает этапность как функцию меняющейся технологии производства, рисунок 12 — возрастающего масштаба и изменения технологии производства. Карты рис. 10, а, б соответствуют начальному и проектному уровню производства при одной технологии флотации руд, т.е. первому этапу техногенной метаморфизации грунтовых вод. На протяжении первого этапа следствием полной техногенной метаморфизации было формирование грунтовых вод сульфатного типа, имеющих сульфатный, гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый состав.

Применение более прогрессивной технологии привело к изменению химического состава инфильтрующихся сточных вод и формированию загрязненных грунтовых вод сульфатного, гидрокарбонатно-сульфатного кальциево-натриевого состава (рис. 10, в). Одновременно резко изменилась контрастность техногенных аномалий тяжелых металлов. Таким образом, карта рис. 10, в отражает второй этап техногенной метаморфизации грунтовых вод рассматриваемого региона. Рисунок 12, а показывает гидрогеохимическую обстановку горизонта карстовых вод, соответствующую определенному масштабу и технологии производства (очередной этап техногенной метаморфизации пластовых вод). Характерной особенностью метаморфизации является формирование пластовых вод сульфатного типа кальциево-натриевого и кальциево-магниевого составов. Последний совпадает с макрокатионным составом карстовых вод природного фона.

Рост масштаба производства при одновременном введении новой технологии потребовал увеличения водоотбора. Суммарный эффект этих изменений выразился в возрастании сброса сточных вод, трансформации их состава по отдельным ингредиентам, в увеличении размеров депрессионных воронок и, следовательно, скоростей развития в пространстве ореолов метаморфизованных вод. Все это привело к изменению макрокатионного и микрокомпонентного составов загрязненных вод, что проходило на следующем этапе их техногенной метаморфизации. Ему соответствует схематическая гидрогеохимическая карта рис. 12, б. На карте видно, что карстовые воды сульфатного типа кальциево-магниевого состава трансформировались в воды с кальциевым составом. Площадь ореола метаморфизованных вод существенно увеличилась, изменилась его конфигурация; отмечается большая вытянутость в направлении действующих водозаборов.

Каждому этапу техногенной метаморфизации подземных вод соответствует свой генетический ряд загрязненных вод. Такие ряды представлены в табл. 13. Из таблицы видно, что формирование указанных рядов проходит

Таблица 13

Генетические ряды техногенной метаморфизации подземных вод I подзоны техногенного давления на подземную гидросферу континентов

Отрасль промышленности	Подземные воды	Водоносные породы и их геологический возраст	Генетические ряды метаморфизованных подземных вод
1	2	3	4
Древняя платформа			
Химическая (производство удобрений)	Грунтовые	Аллювиальные, аллювиально-флювиогляциальные пески, супеси, суглинки, Q <sub>II-III</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Ca}$ $\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca}$
	Пластовые	Известняки, доломиты, C <sub>3</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-$ $-\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Ca}$ $\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-$ $-\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-$ $-\text{Na}-\text{Ca}$
		Известняки, доломиты, C <sub>2</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-$ $-\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Ca}$ $\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-$ $-\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Ca}$
Химическая (органический синтез)	Грунтовые	Аллювиальные пески, супеси, суглинки, Q <sub>IV</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{SO}_4-\text{Ca}$ $\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cl}-\text{Na}$
Металлообрабатывающая, приборо- и машиностроительная	Грунтовые	Аллювиальные пески, супеси, суглинки Q <sub>IV</sub>	$\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-$ $-\text{Na}-\text{Ca}$ $\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-$ $-\text{CO} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Ca}$
	Пластовые	Известняки с прослоями песков и глин, N <sub>2</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Na} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Na}$ $\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Na}-$ $-\text{Mg} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Mg}$
Зона сочленения древней платформы и складчатой области (краевой прогиб)			
Галургическая, производство удобрений	Пластовые	Аргиллиты, песчаники, алевролиты, P <sub>1</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}-$ $\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{Na}$ $\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-$ $-\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}$
Складчатая область (межгорная впадина)			
Обогатительная, цветная металлургия	Грунтовые	Аллювиальные галечники с лёссовым заполнителем, Q <sub>III-IV</sub>	$\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Ca}$ $\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca}$

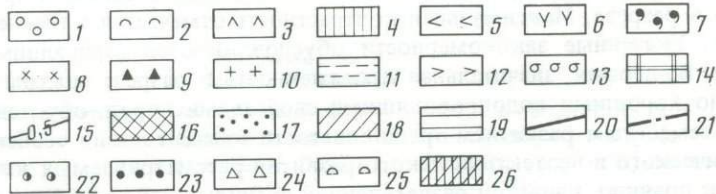
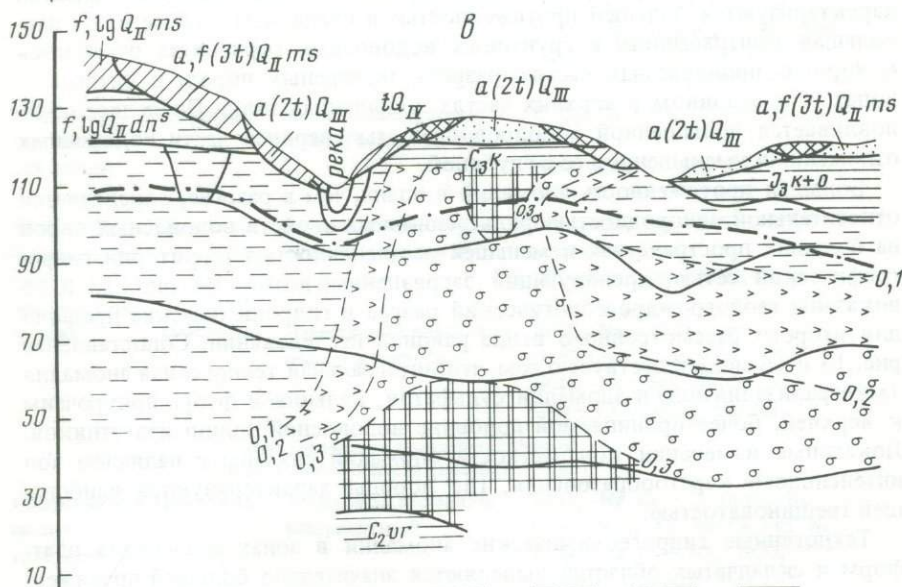
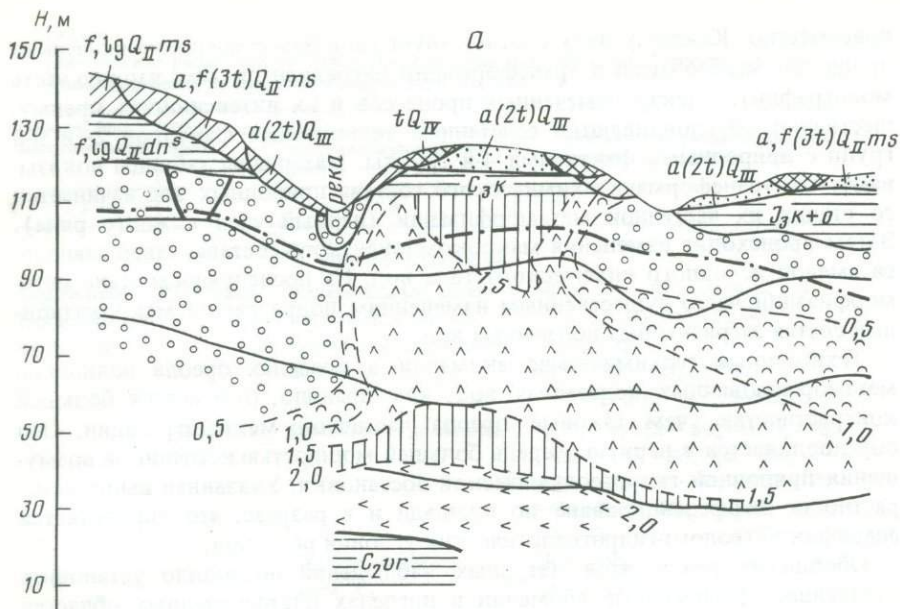
повсеместно. Каждому ряду соответствует свой набор физико-химических процессов массообмена и трансформации ингредиентов (см. вторую часть монографии). Спектр отмеченных процессов и их интенсивность преимущественно обуславливаются сочетанием техногенных факторов 2- и 3-й групп с природными факторами 4-й группы. Материалы таблицы показывают, что трансформация химического состава природных вод начинается со стадии их частичной метаморфизации (первый член каждого ряда). Затем происходит изменения макрокомпонентного состава, завершающиеся сменой исходного химического типа вод. На последующем этапе метаморфизации часто существенным изменениям подвергается макрокатионный состав загрязненных подземных вод.

Техногенные геохимические аномалии в пределах ореола полностью метаморфизованных подземных вод, как правило, отличаются большей контрастностью, чем таковые ореола частичной метаморфизации. Это обуславливается в первую очередь большей мощностью источников возмущения природной гидрогеохимической обстановки. Указанная выше контрастность дифференцирована по площади и в разрезе, что определяется спецификой геолого-гидрогеологических условий регионов.

Обобщение результатов натуральных наблюдений позволило установить следующее. Техногенные аномалии в пределах платформенных областей характеризуются большей протяженностью в плане, чем в разрезе. Их наибольшая контрастность в грунтовых водоносных горизонтах отмечается в хорошо проницаемых частях разреза дисперсных пород, в пластовых водах — в основном в верхних частях водоносных толщ. Последнее обуславливается повышенной водопроницаемостью верхней части водоносных отложений и уменьшением ее с глубиной.

Большая протяженность аномалий в плане, чем в разрезе, определяется относительной однородностью фильтрационных свойств водоносных пород на больших пространствах и меньшей расчлененностью территории гидрографической сетью, дренирующей загрязненный поток. На рис. 13 и 16 показаны геолого-гидрогеологический разрез и гидрохимические профили для второго рассмотренного выше районов исследований. Сопоставление рис. 13 и 16 свидетельствует о том, что интегральная техногенная аномалия (минерализация вод) и аномалии сульфатов, кальция и фтора приурочены к верхней, более проницаемой половине водоносной толщи известняков. Локальные изменения контрастности аномалий связаны с наличием зон интенсивного карстообразования, где породы характеризуются наибольшей трещиноватостью.

Техногенные гидрогеохимические аномалии в зонах сочленения платформ и складчатых областей выделяются значительно большей протяженностью в разрезе. Максимальная контрастность отмечается в нижней части разреза. Указанные закономерности обуславливаются следующими факторами. Во-первых, значительная протяженность в разрезе связана с относительно хорошими водопроницаемыми свойствами пород, обусловленными повсеместным развитием трещиноватости как следствия особенностей тектонического и неотектонического развития рассматриваемых зон. Наличие, как правило, широкой разветвленной дренирующей речной сети сокращает протяженность техногенных аномалий. В-третьих, при загрязнении подземных вод хлоридными натриевыми рассолами добывающей, галурги-



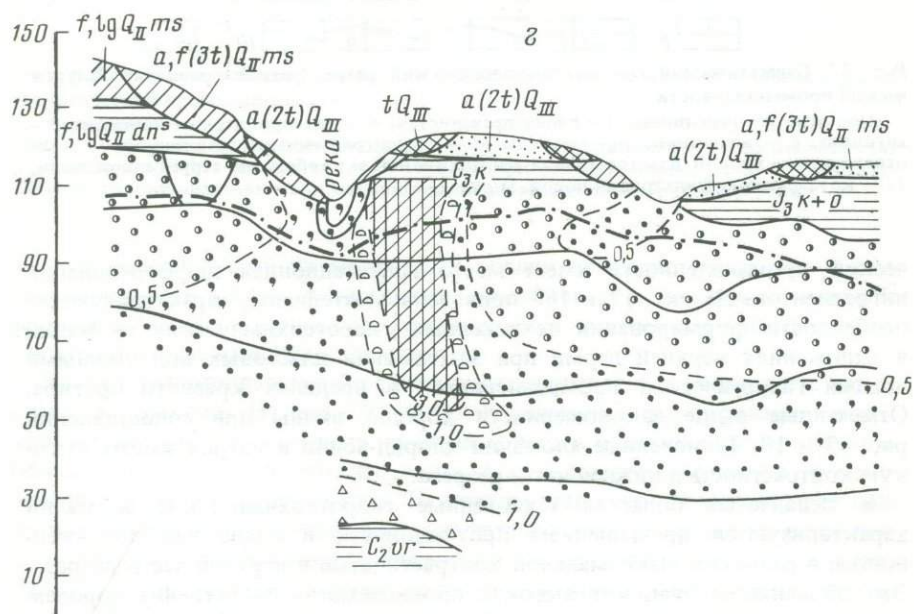
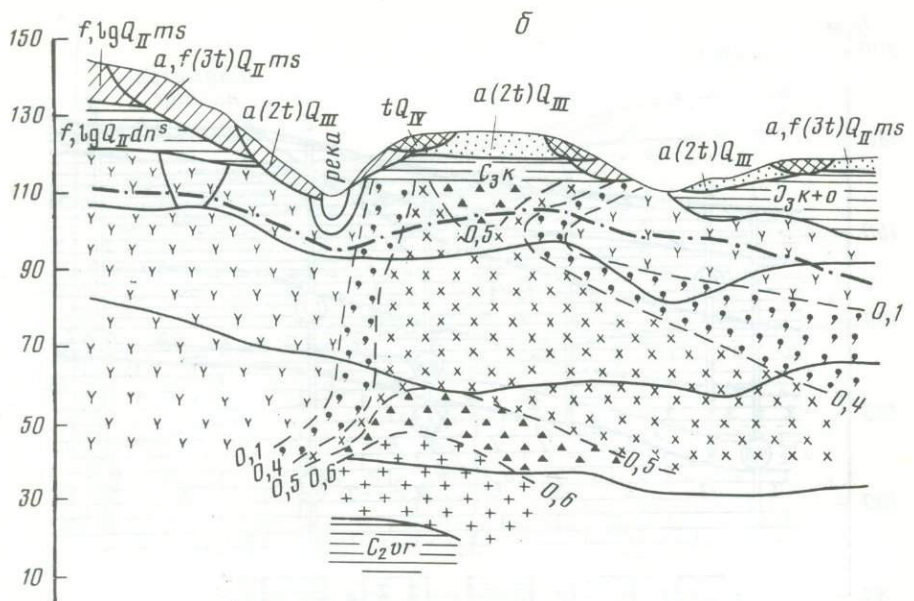


Рис. 16. Геохимический профиль ореола загрязнения пластовых вод сточными водами химической промышленности

$a$  — минерализация;  $b$  — сульфаты;  $c$  — кальций;  $z$  — фтор; минерализация вод, г/л: 1) 0,3–0,5; 2) 0,5–1,0; 3) 1,0–1,5; 4) 1,5–2,0; 5) 2,0; содержание сульфатов, г/л: 6) < 0,1; 7) 0,1–0,4; 8) 0,4–0,5; 9) 0,5–0,6; 10) > 0,6; содержание кальция, г/л: 11) < 0,1; 12) 0,1–0,2; 13) 0,2–0,3; 14) 0,3–0,4; концентрация фтора, мг/л: 22) 0,2–0,5; 23) 0,5–1,0; 24) 1,0–1,5; 25) 1,0–3,0; 26) 3,0–5,0; 15 — изолинии концентраций и минерализации; породы: 16 — техногенные отложения, 17 — песок, 18 — суглинок, 19 — глина; 20 — стратиграфические границы; 21 — уровень пластовых вод

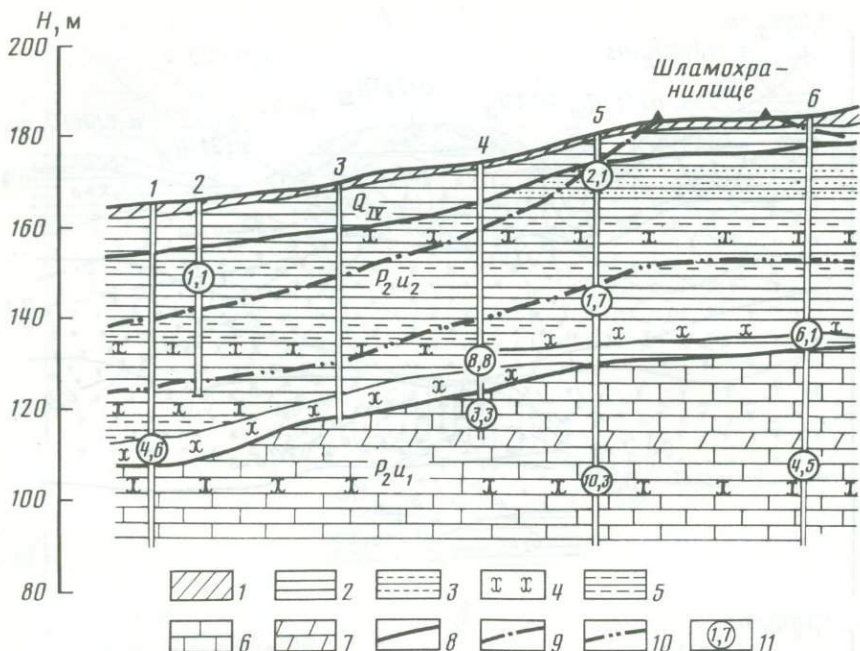


Рис. 17. Схематический геолого-гидрологический разрез региона развития галургической промышленности

Породы: 1 – суглинок, 2 – глина песчаная, 3 – алевролит, 4 – песчаник, 5 – аргиллит, 6 – известняк, 7 – мергель; 8 – стратиграфические границы; 9, 10 – соответственно уровни пластовых вод пестроцветной и карбонатно-терригенной толщ; 11 – коэффициент фильтрации пород, м/сут

ческой промышленности имеет место гравитационная дифференциация ингредиентов. На рис. 17 и 18<sup>4</sup> приведены материалы, характеризующие особенности формирования техногенных гидрогеохимических аномалий в отложениях верхней перми при загрязнении пластовых вод сточными водами галургической промышленности в пределах краевого прогиба. Отмеченные выше закономерности хорошо видны при сопоставлении рис. 17 и 18. Техногенные аномалии хлорид-ионов и натрия имеют высокую контрастность в нижней части разреза.

В складчатых областях техногенные гидрогеохимические аномалии характеризуются превышением протяженности в плане над протяженностью в разрезе и максимальной контрастностью в верхней части разреза. Это объясняется тем, что высокая проницаемость свойственна породам верхней части толщи, причем с глубиной она быстро уменьшается. В связи с этим техногенные аномалии преимущественно формируются в горизонтах грунтовых вод. Геолого-гидрогеологический разрез (см. рис. 11) и гидрогеохимические профили (рис. 19) водоносного горизонта четвертич-

<sup>4</sup> Рис. 17 и 18 составлены по материалам, любезно предоставленным автору кандидатом геолого-минералогических наук Е.М. Тимофеевым, за что автор выражает благодарность.

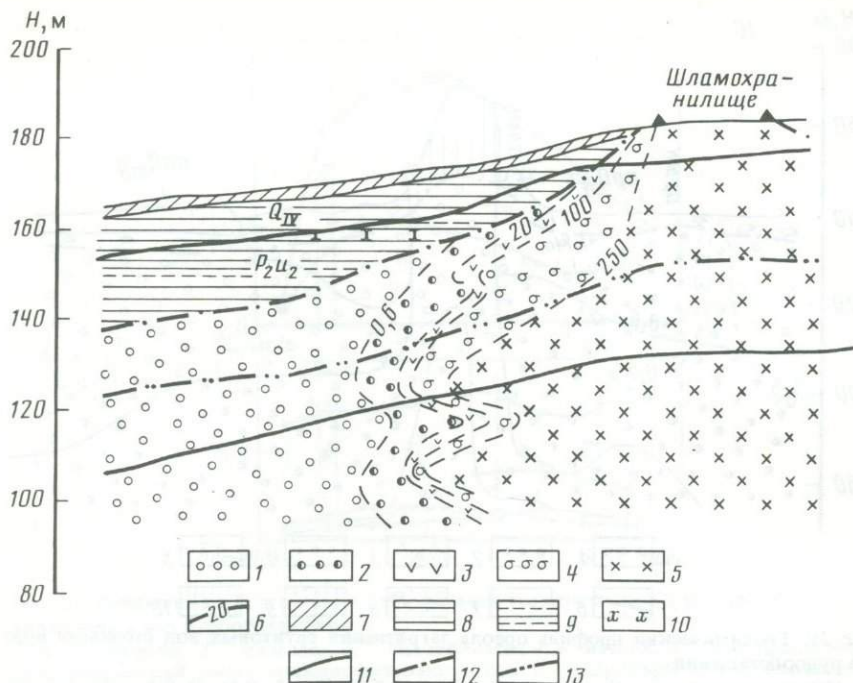


Рис. 18. Геохимический профиль ореола загрязнения пластовых вод сточными водами галургической промышленности

Минерализация вод, г/л: 1) < 0,6; 2) 0,6–20; 3) 20–100; 4) 100–250; 5) 250–270; 6 – изоплинии минерализации, г/л; породы: 7 – суглинок, 8 – глина песчаная, 9 – аргиллит, 10 – песчаник; 11 – стратиграфические границы; 12, 13 – соответственно уровни пластовых вод пестроцветной и карбонатно-терригенной толщ

ных отложений одной из межгорных впадин отражают указанные выше закономерности. Здесь техногенные аномалии образовались в верхней части водоносных галечников, отличающихся значениями коэффициента фильтрации, равными 100–500 м/сут.

Полная техногенная метаморфизация подземных вод протекает с высокими скоростями. На рис. 20 показана динамика формирования химического состава загрязненных грунтовых вод в описанном выше первом регионе. На рисунке видно, что воды частичной метаморфизации сформировались в течение первого года. На первом этапе полной метаморфизации формирование загрязненных вод сульфатного типа завершилось в течение трех лет. Продолжительность второго этапа составила также три года. На рис. 15 представлены графики, показывающие динамику техногенной метаморфизации подземных вод в континентальных отложениях неогена в направлении  $SO_4 \rightarrow CO_3$ . Природные воды имели сульфатно-гидрокарбонатный натриевый состав. Воды частичной метаморфизации, содержащие фтор, сформировались в течение полутора лет. Полная техногенная метаморфизация природных вод завершилась в течение четырех лет. В целом обобщение гидрогеохимических материалов показывает, что период частичной метаморфизации подземных вод не превышает полутора лет, полной

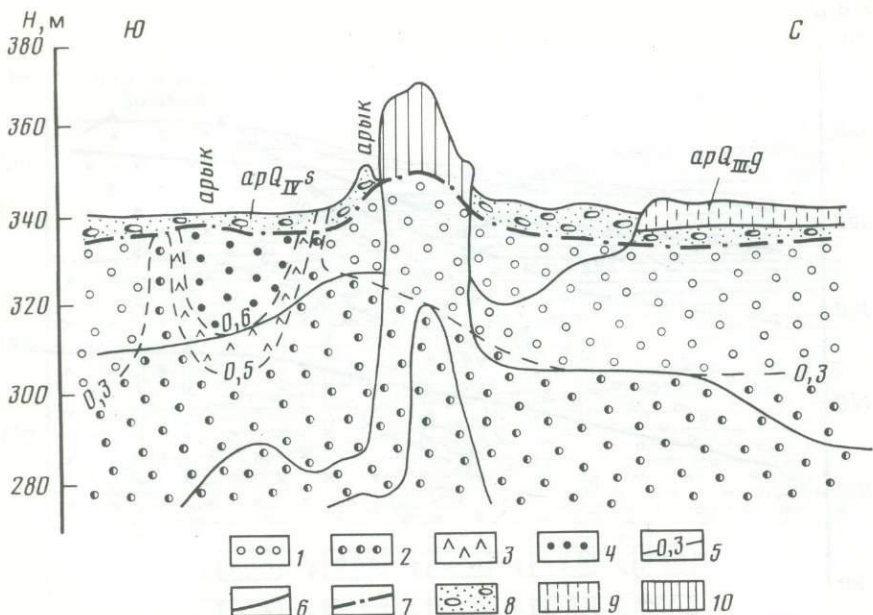


Рис. 19. Геохимический профиль ореола загрязнения грунтовых вод сточными водами рудообогатения

Минерализация вод, г/л: 1)  $< 0,3$ ; 2)  $0,3-0,5$ ; 3)  $0,5-0,6$ ; 4)  $0,6-1,0$ ; 5 — изолинии минерализации, г/л; 6 — стратиграфические границы; 7 — уровень грунтовых вод; породы: 8 — галечник с песком и гравием, 9 — лёссовидный суглинок, 10 — лёсс

метаморфизации — восьми лет. Натурные наблюдения, как правило, свидетельствуют о том, что более длительный период полной техногенной метаморфизации подземных вод характерен для регионов, где источником поступления ингредиентов являются твердые отходы.

При исследовании техногенной метаморфизации подземных вод возникает вопрос разграничения этапов частичной и полной метаморфизации, особенно в начальный период замещения первого ореола вторым, на основе какого-либо количественного показателя. В качестве такого показателя мы предлагаем коэффициент, равный отношению содержаний (в мг-экв/л) в загрязненных водах анионов, обуславливающих химический тип сточных (атмосферных осадков, загрязненных продуктами выщелачивания твердых отходов) и природных вод. Поскольку основными тенденциями техногенной метаморфизации подземных вод являются направления  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$  и  $\text{HCO}_3 (\text{SO}_4) \rightarrow \text{CO}_3$ , коэффициент  $K_{\text{T.M}}$  равен соответственно отношению концентраций гидрокарбонат- и сульфат-ионов, гидрокарбонат- и хлорид-ионов, гидрокарбонат-(сульфат-) и карбонат-ионов. Кроме того, как отмечалось выше, для сельскохозяйственных регионов характерным направлением техногенной метаморфизации грунтовых вод является  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NO}_3$ . Для них  $K_{\text{T.M}}$  равен отношению содержаний гидрокарбонат-(сульфат-) и нитрат-ионов. Результаты статистических расчетов приведены в табл. 14, из которых следует, что величины  $K_{\text{T.M}}$  колеблются в пределах  $0,30-0,98$ , а средние значения  $0,46-0,56$ . Столь близкие вели-

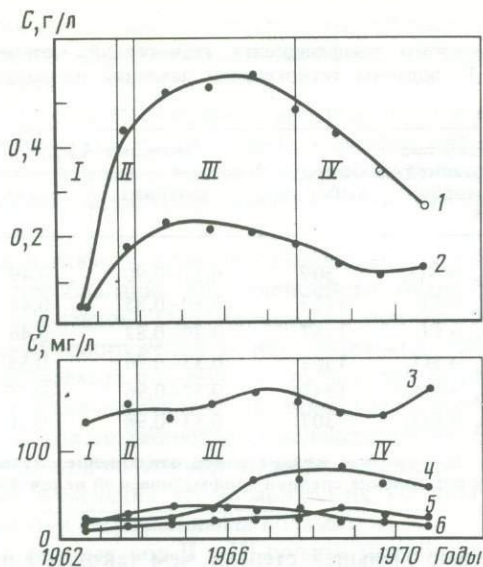


Рис. 20. Динамика техногенной метаморфизации грунтовых вод в результате поступления сточных вод рудообогатения

1 — сульфаты, 2 — кальций; 3 — бикарбонаты, 4 — натрий, 5 — хлориды, 6 — магний; химический состав метаморфизованных вод: I — гидрокарбонатный кальциевый, II — гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый, III — сульфатный кальциевый, IV — натриево-кальциевый

чины средних показывают, что граничным показателем частичной и полной техногенной метаморфизации является единое абсолютное значение  $K_{Т.М}$ , равное средней арифметической общей выборки для всех направлений метаморфизации. Указанная средняя величина  $K_{Т.М}$  составляет 0,52 для выборки случайных величин объемом 6606. Таким образом, при  $K_{Т.М} \leq 0,52$  имеет место частичная метаморфизация, при  $K_{Т.М} \geq 0,52$  — полная техногенная метаморфизация.

Выше отмечалось, что полная техногенная метаморфизация подземных вод I подзоны приводит к значительным нарушениям природной гидрогеохимической зональности, что следует из материалов табл. 10 и 11. Они выражаются в: 1) формировании солоноватых, соленых и повышенной солености грунтовых вод сульфатного и хлоридного типов, а также хлоридных натриевых рассолов в зоне распространения гидрокарбонатных грунтовых вод выщелачивания; 2) формировании пластовых вод сульфатного и хлоридного типов вне контактов с галогенными формациями и другими серосодержащими породами; 3) формировании грунтовых и пластовых вод повышенной солености карбонатного типа вне контактов с карбонатными формациями; 4) повышении концентраций специфических микрокомпонентов в подземных водах верхнего этажа артезианских бассейнов.

**Техногенная метаморфизация подземных вод II и III подзон техногенеза континентальной гидролитосферы.** Как отмечалось в начале настоящей главы, техногенная метаморфизация подземных вод II и III подзон

Таблица 14

Значения генетического коэффициента техногенной метаморфизации ( $K_{Т.М}$ ) подземных вод I подзоны техногенного давления на подземную гидросферу континентов

Подземные воды	Направление техногенной метаморфизации	Объем выборки	Значения $K_{Т.М}$		$S$	$\bar{S}$
			интервал	среднее		
Грунтовые	$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NO}_3$	509	0,35–0,90	0,49	0,11	0,005
	$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{Cl}$	1182	0,30–0,85	0,48	0,10	0,003
Пластовые	$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{Cl}$	1257	0,30–0,82	0,46	0,10	0,003
Грунтовые	$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4$	1502	0,33–0,96	0,55	0,14	0,004
Пластовые	$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4$	1849	0,32–0,96	0,55	0,13	0,003
Грунтовые	$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{CO}_3$	307	0,33–0,98	0,56	0,15	0,009

Примечание:  $S$  – среднее квадратичное отклонение случайных величин,  $\bar{S}$  – среднее квадратичное отклонение средней арифметической величины.

изучена в значительно меньшей степени, чем таковая I подзоны. Относительно детально ее особенности нами рассматриваются в главе VI. Здесь же основное внимание мы сосредоточили на изложении главных закономерностей, обусловленных спецификой техногенных и природных факторов формирования загрязненных подземных вод этих подзон.

Так же как и в I подзоне, техногенная метаморфизация подземных вод II и III подзон определяется соотношением действующих техногенных и природных факторов. Техногенные факторы образуют две приоритетные группы:

1) факторы поступления водных мигрантов и их переноса в водоносном пласте: возрастающее количество поступающих сточных вод при высоких концентрациях в них загрязняющих компонентов; введение химических реагентов для повышения производительности скважин нефте- и газодобычи; мобилизация компонентов осушаемых пород в результате их техногенной метаморфизации и литификации; наличие микробиоты в закачиваемых водах, значительные отклонения температуры последних от температуры природных вод;

2) факторы изменений гидродинамических условий пласта: водоотбор на разрабатываемых месторождениях полезных ископаемых, закачка стоков с целью их захоронения и (или) заводнения нефтегазовых месторождений; техногенные изменения водопроводящих свойств водоносных пород и водоупоров.

Природные факторы нами объединены в следующие группы:

1) геолого-гидрогеологические факторы естественной защищенности подземных вод: мощность и выдержанность по площади региональных водоупоров, степень их фациальной однородности, соотношение напоров водоносных горизонтов;

2) геолого-гидрогеологические факторы питания подземных вод и поступления ингредиентов: соотношение областей питания и разгрузки, литолого-петрографический состав пород региональных водоупоров и

пород, подлежащих осушению при шахтной разработке твердых полезных ископаемых; наличие или отсутствие тектонически ослабленных зон и разрывных нарушений;

3) геолого-гидрогеологические факторы миграции ингредиентов в водоносном пласте: химический состав и физико-химические свойства природных подземных вод, наличие и видовой состав микробиоты, литолого-петрографический состав водоносных пород, степень их фациальной однородности.

Как отмечалось в главе I, главной отличительной особенностью II и III подзон является преобладание инфлуационного механизма поступления загрязняющих компонентов. Оно происходит при закачке сточных вод, прорывах дренажных сооружений и нагнетательных скважин, в результате перетока закачиваемых вод через затрубное пространство нагнетательных скважин при некачественном их тампонаже. Кроме того, загрязнение подземных вод часто наблюдается вследствие перетока загрязненных вод через водоупоры при изменении их водопроводящих свойств в результате существенных изменений термобарических условий и (или) взаимодействия со сточными и загрязненными водами.

Загрязнению подземных вод II и III подзон способствует сочетание следующих природных факторов 1-й группы: малая мощность региональных водоупоров, их фациальная неоднородность, существенные различия в величинах напоров водоносных горизонтов. При создании избыточного гидростатического давления или сработке пьезометрического уровня переток загрязненных вод в соседние водоносные горизонты происходит при меньшем градиенте техногенных возмущений, если различия в их напорах значительны.

Для II и III подзон характерны как частичная, так и полная техногенная метаморфизация подземных вод. Однако здесь частичная метаморфизация существенно отличается от таковой I подзоны. Она происходит в результате поступления сточных вод, но таких, которые менее минерализованы, чем природные воды. Изменения макро- и микрокомпонентного состава протекают в пределах исходного химического типа подземных вод. Этот вид техногенной метаморфизации отмечается в нижней части II и в III подзонах. Полная техногенная метаморфизация природных вод осуществляется при поступлении сточных вод, минерализация которых превышает минерализацию природных вод, или при длительной закачке пресных вод. Полная техногенная метаморфизация характерна для подземных вод верхней части II подзоны, особенно на границе с I подзоной. Примеры частичной и полной метаморфизации подземных вод II и III подзон нами рассматриваются в главе VI.

Частичная техногенная метаморфизация подземных вод II и III подзон выделяется следующими закономерностями:

1) она протекает в результате поступления водных мигрантов при благоприятном сочетании техногенных факторов с природными факторами 1- и 2-й групп;

2) спектр формирующихся техногенных аномалий ингредиентов обуславливается, при прочих равных условиях, преобладающей промышленно-сырьевой формацией;

3) контрастность и протяженность гидрогеохимических аномалий преимущественно контролируется техногенными факторами и природными факторами 2- и 3-й групп;

4) она сопровождается формированием техногенных микробиоценозов, интенсификацией биохимических и физико-химических процессов;

5) характеризуется генерацией техногенных газов;

6) отличается снижением закомплексованности макрокомпонентов (см. главу III);

7) характеризуется более высокими скоростями по сравнению с I подзоной;

8) приводит к формированию соленых, повышенной солености загрязненных вод и слабых рассолов в зоне распространения крепких природных рассолов.

Следует особо подчеркнуть, что спектр техногенных геохимических аномалий в подземных водах II и III подзон определяется преобладающей промышленно-сырьевой геологической формацией, разрабатываемой в пределах рассматриваемых подзон. Как указывалось в главе I, такими формациями во II подзоне являются угленосная, рудные, нефте- и газonosные, в III подзоне — лишь нефте- и газonosные. Кроме того, для II подзоны существенное значение имеют отдельные приоритетные формации I подзоны (галогенно-эвапоритовые, настурановые), являющиеся сырьевой базой производств, дающих токсичные стоки, подлежащие захоронению во II подзоне. Как будет показано в главе VI, нефте- и газonosные формации определяют наиболее широкий спектр и высокую контрастность аномалий микрокомпонентов, причем в значительной степени не имеющих себе аналогов в природной обстановке.

Отличительной чертой частичной метаморфизации подземных вод II и III подзон является формирование техногенных микробиоценозов. Их активная жизнедеятельность в основном стимулируется понижением солености и температуры вод, особенно в III подзоне. Развитие техногенных микробиоценозов в загрязненных водах разрабатываемых нефтегазовых месторождений сопровождается интенсификацией биохимических процессов, генерацией техногенных газов (метана, водорода и т.д.). Одновременно отмечается и интенсификация физико-химических процессов, которые наряду с инфлюационным механизмом поступления ингредиентов значительно ускоряют трансформацию химического состава подземных вод. Частичная метаморфизация завершается формированием аномальных по солености подземных вод по отношению к рассолам II и III подзон.

Полная техногенная метаморфизация подземных вод II подзоны имеет признаки, сходные с таковой I подзоны (3, 4, 7, 8), и следующие отличительные особенности:

1) протекает в результате инфлюационного поступления водных мигрантов при благоприятном сочетании техногенных факторов с природными факторами, особенно 1- и 2-й групп;

2) происходит в направлении  $SO_4 \rightarrow Cl, Cl \rightarrow SO_4$ ;

3) спектр техногенных гидрогеохимических аномалий, при прочих равных условиях, определяется приоритетной промышленно-сырьевой формацией, разрабатываемой в пределах II подзоны, и таковой I подзоны, обуславливающей захоронение соответствующих сточных вод;

4) контрастность и протяженность гидрогеохимических аномалий контролируются техногенными факторами в сочетании с природными факторами 2- и 3-й групп;

5) характеризуется формированием техногенных микробиоценозов и генерацией техногенных газов;

6) завершается формированием загрязненных вод, сходных по химическому типу со сточными водами.

Полная техногенная метаморфизация подземных вод наиболее характерна для регионов разработок нефтегазовых и рудных месторождений. В первых происходит формирование загрязненных хлоридных вод, во вторых — преимущественно сульфатных вод с более высокой минерализацией, чем природных вод. Так же как и в I подзоне, приоритетная промышленно-сырьевая геологическая формация здесь предопределяет развитие соответствующих отраслей промышленности, а в конечном счете и химический состав поступающих сточных вод. Высокая интенсивность физико-химических и биохимических процессов в сочетании с инфлюационным поступлением ингредиентов обеспечивают превышение скорости полной метаморфизации подземных вод II подзоны над таковой в I подзоне. В формировании полностью метаморфизованных вод II подзоны большую роль играют техногенные микробиоценозы, одной из жизненно важных функций которых является генерация газов и мобилизация химических компонентов водоносных пород (см. главу VI).

Итак, материалы настоящей главы показывают, что техногенная метаморфизация подземных вод есть широко распространенный, сложный, определенно направленный процесс трансформации химического состава природных вод. Элементарной составляющей его является миграционная форма ингредиента. Состав миграционных форм ингредиентов обуславливает особенности геохимической миграции в загрязненном водоносном пласте.

### *Глава III*

## **ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ИНГРЕДИЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОГЕННОЙ МЕТАМОРФИЗАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

В процессе техногенной метаморфизации подземных вод миграционная способность ингредиента, при прочих равных условиях, определяется спектром приоритетных, геохимически значимых форм его миграции. Их качественно-количественный состав является производной такового в жидких отходах, атмосферных осадках, загрязненных пылегазовыбросами и продуктами выщелачивания твердых отходов, в природных подземных водах. Он обуславливается интенсивностью и направленностью физико-химических процессов комплексообразования [212]. В связи с этим первостепенное значение приобретает выявление приоритетных, геохимически значимых миграционных форм ингредиентов, закономерностей их образования и последующей трансформации.

Поскольку основными источниками поступления ингредиентов в подземные воды являются производственные сточные воды и загрязненные атмосферные осадки, особый интерес представляет оценка степени закомплексованности в них наиболее распространенных ингредиентов. Такую оценку мы провели по величинам функции закомплексованности  $\Phi_M$  ( $M = Ca, Mg, Na, Fe, Cu$  и др.), которая равна отношению аналитической концентрации металла-комплексообразователя к равновесной концентрации его свободного иона. В случае слабого комплексообразования  $\Phi_M \rightarrow 1$ , при интенсивном комплексообразовании  $\Phi_M \rightarrow \infty$ .

В табл. 15 приведены значения  $\Phi_M$  для сточных вод основных отраслей промышленности. Из табл. 15 видно, что наименьшей закомплексованностью отличаются макрокомпоненты. Низкие величины  $\Phi_M$  свойственны стокам предприятий теплоэнергетической и машино- и станкостроительной промышленности, наибольшие — нефтегазодобывающей и перерабатывающей, галургической (как составной части горнодобывающей и обогащательной) промышленности, глиноземно-алюминиевого производства. С инфильтрующимися и закачиваемыми сточными водами в составе комплексных соединений в подземные воды поступает (в %): 1–48 аммонийного азота, 0,4–45,2 натрия; 6,4–96,2 кальция; 8,6–93,8 магния. В то же время наивысшей закомплексованностью отличаются микрокомпоненты. Во всех видах промышленных стоков практически полностью закомплексованы водород, железо (III), алюминий, молибден (VI). Закомплексованность остальных микрокомпонентов возрастает при переходе от стоков теплоэнергетической к стокам химической, добывающей и перерабатывающей промышленности. В настоящее время со сточными водами в подземные воды поступает в виде комплексов (в %): до 99,9 железа (III), алюминия и молибдена (VI), 24,5–99 железа (II), 8,5–99 марганца (II), 24,6–99,9 меди (II), 14,7–99 цинка, 41,8–99,9 свинца, 21,8–99 никеля, 26,7–99 кадмия.

Исследования форм нахождения компонентов в загрязненных атмосферных осадках показали следующее. Весьма слабой закомплексованностью макрокомпонентов отличаются атмосферные осадки, загрязненные пылегазовыми выбросами. Как правило, в них до 99% макрокомпонентов присутствуют в виде свободных ионов. В атмосферных осадках, загрязненных продуктами выщелачивания твердых промышленных отходов, закомплексованность макрокомпонентов существенно выше. Наивысшей закомплексованностью макрокомпонентов отличаются атмосферные осадки, содержащие продукты выщелачивания галитовых отходов галургии, фосфогипса (производство серной кислоты и удобрений), бокситовых и нефелиновых шламов глиноземного производства.

В целом в составе комплексных соединений в них присутствуют (в %): кальций 6–40; магний 5–36; натрий 0,3–20; аммонийный азот 1–8. Закомплексованность микрокомпонентов в загрязненных атмосферных осадках, как правило, выше, чем макрокомпонентов. Наивысшая закомплексованность микрокомпонентов отмечается в условиях наличия в пылегазовых выбросах и твердых отходах органических лигандов. Результаты специальных исследований показывают, что атмосферные осадки содержат в виде комплексных соединений (в %): до 99 железа (III) и алюминия; 18–72 железа (II); 17–84 марганца (II); 90–99 свинца; 81–99 меди; 78–96 цинка; 79–93 никеля.

Таблица 15

Значения функции закомплексованности компонентов в сточных водах предприятий основных отраслей промышленности

Компонент	Отрасль промышленности					
	нефтегазодобывающая и перерабатывающая	горнодобывающая и обогатительная	металлургическая	химическая	машино- и станкостроительная	теплоэнергетическая
NH <sub>4</sub>	<u>1,008</u>	<u>1,016</u>	<u>1,011</u>	<u>1,010</u>	<u>1,010</u>	<u>1,056</u>
	1,511	1,445	1,315	1,288	1,264	1,088
Na	<u>1,005</u>	<u>1,010</u>	<u>1,008</u>	<u>1,004</u>	<u>1,007</u>	<u>1,004</u>
	1,436	1,335	1,823	1,016	1,068	1,010
Ca	<u>1,097</u>	<u>1,190</u>	<u>1,158</u>	<u>1,076</u>	<u>1,068</u>	<u>1,142</u>
	14,303	1,713	26,586	1,455	2,646	1,228
Mg	<u>1,128</u>	<u>1,228</u>	<u>1,231</u>	<u>1,098</u>	<u>1,094</u>	<u>1,168</u>
	16,036	2,075	13,495	1,566	2,919	1,256
Fe(II)	<u>15,280</u>	<u>1,328</u>	<u>1,471</u>	<u>1,987</u>	<u>1,575</u>	<u>2,121</u>
	∞	∞	∞	∞	227,271	21,640
Mn(III)	<u>11,445</u>	<u>3,152</u>	<u>3,846</u>	<u>1,093</u>	—	<u>1,186</u>
	∞	∞	∞	∞	—	12,556
Pb	∞	<u>1,718</u>	<u>1,921</u>	<u>8,281</u>	<u>2,128</u>	<u>15,475</u>
	∞	∞	∞	∞	∞	49,981
Cu(II)	∞	<u>1,327</u>	<u>1,488</u>	<u>4,383</u>	<u>1,670</u>	<u>11,878</u>
	∞	∞	∞	∞	∞	67,215
Zn	∞	<u>1,319</u>	<u>1,377</u>	<u>2,098</u>	<u>1,173</u>	<u>1,365</u>
	∞	∞	∞	∞	65,104	42,350
Ni	∞	<u>1,478</u>	<u>1,608</u>	<u>2,341</u>	<u>1,279</u>	—
	∞	∞	∞	∞	144,928	—

Примечания. 1. Здесь и в табл. 16–19 в числителе дана минимальная величина, в знаменателе — максимальная. 2. Metallургия включает глиноземно-алюминиевое производство. 3. Для водорода, железа (III), алюминия молибдена (VI)  $\Phi M \rightarrow \infty$ .

Общие ряды закомплексованности компонентов в сточных водах и загрязненных атмосферных осадках имеют следующий вид:

Сточные воды

$H > Fe(III) \geq Al > Pb > Cu(II) > Fe(II) > Mn(II) > Ni > Zn > Mg > Ca > NH_4^+ > Na$

## Атмосферные осадки

Fe (III) ~ Al > Pb > Cu(II) > Zn ≥ Ni > Mn(II) > Fe(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

Положение элемента в рядах закомплексованности определяется главным образом вариациями pH, содержанием органических лигандов и ионов-комплексообразователей, температурой.

Помимо комплексных соединений, в подземные воды со сточными водами и загрязненными атмосферными осадками поступают лиганды, отличающиеся активным комплексообразованием [212, 215, 217, 218]. К ним в первую очередь относятся органические соединения (Org), сульфат-, карбонат-, фторид-ионы, OH<sup>-</sup>. Активность лигандов в процессах, протекающих в сточных водах и загрязненных атмосферных осадках, характеризуется идентичными рядами. Она изменяется в последовательности

Org > OH<sup>-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>.

При смешении сточных вод и загрязненных атмосферных осадков с природными подземными водами и последующей их метаморфизации происходит формирование состава геохимически значимых миграционных форм ингредиентов. Под геохимически значимыми миграционными формами следует понимать те из них, содержание которых составляет не менее 20% от аналитической концентрации ингредиента.

Анализ публикаций по загрязнению подземных вод показывает, что исследования форм миграции ингредиентов по-прежнему единичны [81, 136, 212, 215]. Наши исследования в этой области в основном были посвящены изучению форм миграции ингредиентов в подземных водах I подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы. Полученные результаты позволили сформулировать главные закономерности комплексообразования в загрязненных водах I подзоны.

Отличительной чертой современного техногенеза является накопление в подземных водах I подзоны комплексных соединений в процессе их техногенной метаморфизации и рост общей закомплексованности ингредиентов. На рис. 21 показана динамика функции закомплексованности отдельных ингредиентов в ходе техногенной метаморфизации грунтовых вод. Рисунок иллюстрирует первый регион, рассмотренный в главе I. Природные грунтовые воды гидрокарбонатного кальциевого состава характеризовались следующими значениями  $\Phi_M$ : NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1,004–1,010; Na ~ 1,003; Ca 1,044–1,048; Mg 1,031–1,036; Fe(II) 1,176–1,267; Fe(III) ∞; Cu 2,267–3,731; Zn 1,021–1,290 (содержания марганца и свинца были равны нулю). Увеличение закомплексованности компонентов здесь обусловлено преимущественно комплексообразованием с неорганическими лигандами. Рисунок отражает изменение  $\Phi_M$  на стадии частичной метаморфизации природных вод (I) и полной метаморфизации (II–IV), когда гидрокарбонатные кальциевые воды трансформировались в гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатные кальциевые и сульфатные кальциево-натриевые. Рис. 21 соответствует зоне рассеяния ингредиентов в потоке (II) и поршневого вытеснения (III, IV). Закомплексованность макрокомпонентов здесь

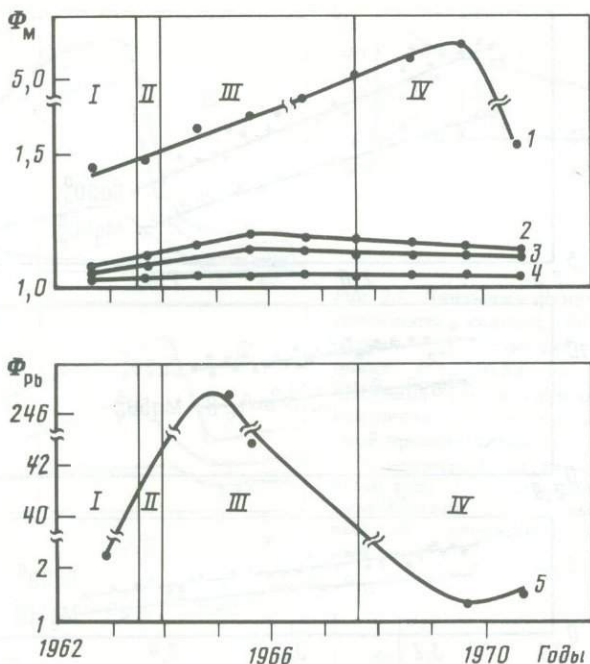


Рис. 21. Динамика функции закомплексованности меди (1), кальция (2), магния (3), натрия (4) и свинца (5) в грунтовых водах, загрязненных сточными водами рудообогатения

Химический состав метаморфизованных вод: I – гидрокарбонатный кальциевый; II – гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый; III – сульфатный кальциевый; IV – натриево-кальциевый

определяется концентрацией сульфат-ионов (рис. 22), а микрокомпонентов – главным образом pH вод.

На рис. 23 показана динамика функции закомплексованности ингредиентов грунтовых вод (водоносные породы – грубо-, средне- и мелкозернистые пески с линзами супесей и глин). Источником загрязнения здесь являются стоки предприятий химической промышленности с высокими концентрациями органических лигандов. Водам природного фона свойственны следующие значения  $\Phi_M$ : Na 1,001–1,005; Ca 1,010–1,020; Mg 1,008–1,015 (содержания микрокомпонентов близки к нулю). Соответствующие изменения  $\Phi_M$  происходят в пределах зоны поршневого вытеснения (размеры зоны рассеяния пренебрежимо малы). Данные рисунка свидетельствуют о более высокой интенсивности комплексообразования по сравнению с природным фоном и отражают особенности комплексообразования в загрязненных водах сульфатного типа с различным содержанием органических лигандов.

Как правило, при минерализации < 30 г/л закомплексованность макрокомпонентов в загрязненных водах сульфатного типа существенно выше, чем в водах хлоридного типа, что обусловлено влиянием сульфат-ионов. Несмотря на то что хлорид-ионы относятся к числу малоактивных

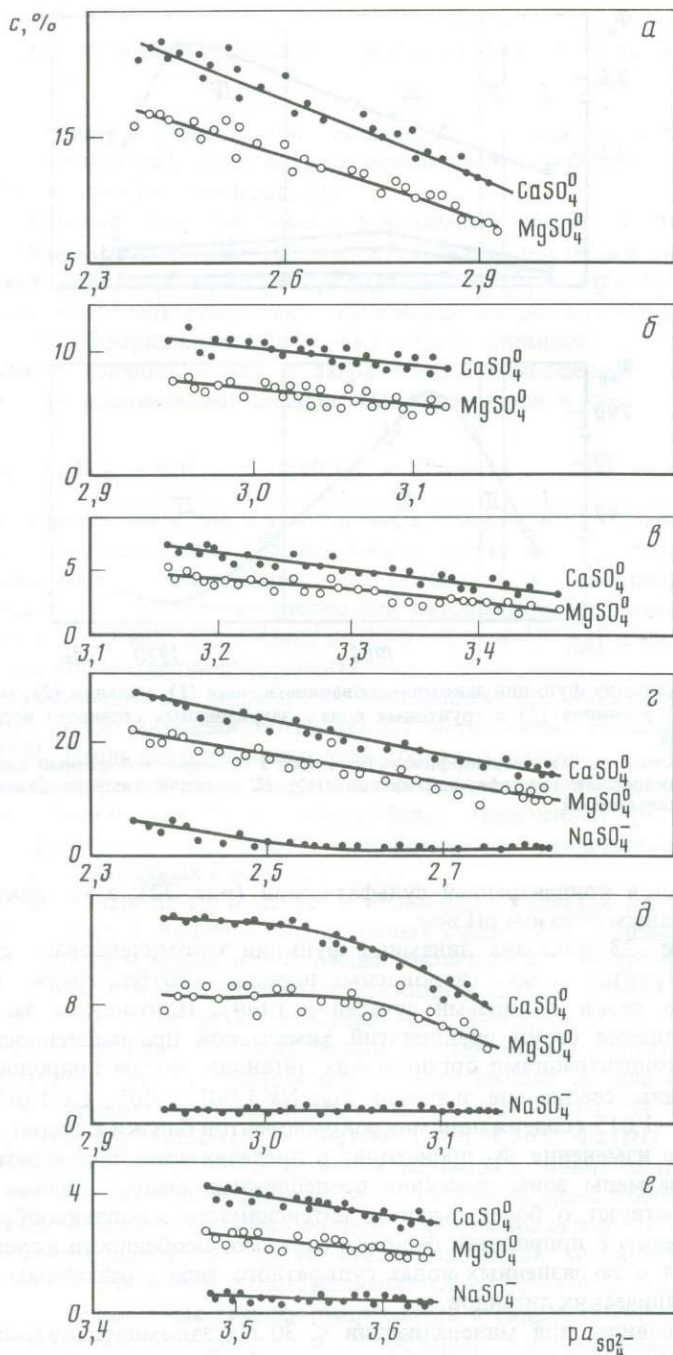


Рис. 22. Зависимость содержания комплексов  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$  и  $\text{NaSO}_4^-$  от активности лиганда  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфатных (*a, г*), гидрокарбонатно-сульфатных (*б, д*) и сульфатно-гидрокарбонатных (*е, е*), кальциевых (*a, б, в*) и натриево-кальциевых (*г, д, е*) грунтовых водах, загрязненных сточными водами рудообогатения

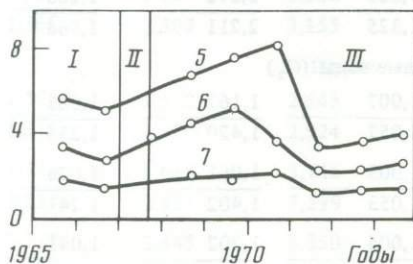
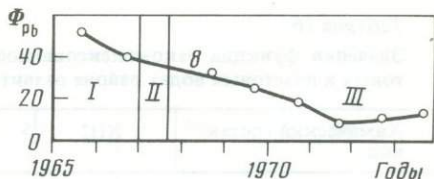
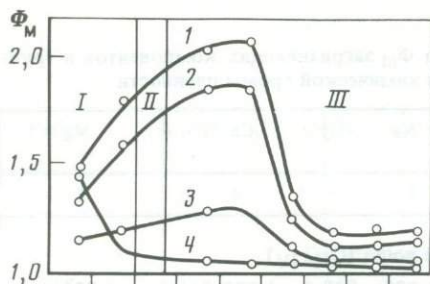


Рис. 23. Динамика функции закомплексованности кальция (1), магния (2), натрия (3), аммонийного азота (4), цинка (5), меди (6), марганца (7) и свинца (8) в грунтовых водах, загрязненных сточными водами химической промышленности

Химический состав метаморфизованных вод: I — сульфатный натриево-аммонийный; II — сульфатный натриево-; III — хлоридно-сульфатный натриево-

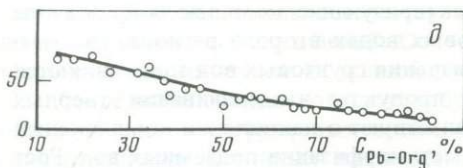
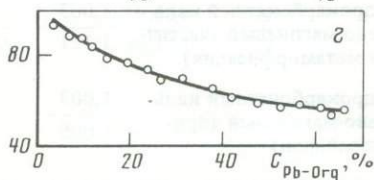
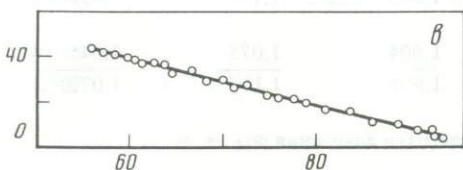
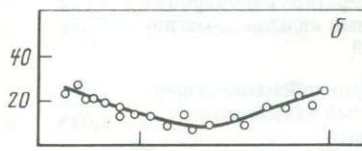
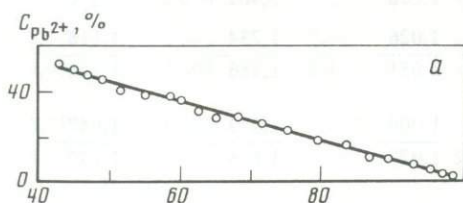


Рис. 24. Зависимость относительного содержания свободных ионов свинца от концентрации его комплексов с органическими лигандами в хлоридных натриевых (а), хлоридно-сульфатных натриевых (б), сульфатно-гидрокарбонатных магниевых-кальциевых (в), гидрокарбонатных кальциевых (д) метаморфизованных подземных водах

лигандов, значения функции закомплексованности ингредиентов в хлоридных водах достаточно высоки, что определяется интенсивным комплексообразованием с органическими лигандами. Значимость органических лигандов в комплексообразовании с микрокомпонентами хорошо прослеживается на рис. 24 на примере свинца. Их высокая активность наблюдается в загрязненных водах хлоридного, сульфатного и карбонатного типов.

Таблица 16

Значения функции закомплексованности  $F_M$  загрязняющих компонентов в грунтовых и пластовых водах района развития химической промышленности

Химический состав вод	$NH_4^+$	Na	Ca	Mg
1	2	3	4	5
Грунтовые воды ( $Q_{II-IV}$ )				
Сульфатный кальциево-магниевый	$\frac{1,042}{1,380}$	$\frac{1,029}{1,325}$	$\frac{1,272}{2,211}$	$\frac{1,205}{1,966}$
Пластовые воды ( $C_2$ )				
Сульфатно-хлоридный кальциево-натриевый	$\frac{1,018}{1,068}$	$\frac{1,007}{1,057}$	$\frac{1,162}{1,420}$	$\frac{1,085}{1,255}$
Сульфатный кальциевый	$\frac{1,030}{1,063}$	$\frac{1,003}{1,053}$	$\frac{1,061}{1,402}$	$\frac{1,026}{1,241}$
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый	$\frac{1,019}{1,053}$	$\frac{1,004}{1,036}$	$\frac{1,202}{1,402}$	$\frac{1,041}{1,270}$
Сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-магниевый	$\frac{1,022}{1,065}$	$\frac{1,026}{1,051}$	$\frac{1,234}{1,386}$	$\frac{1,116}{1,224}$
Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый	$\frac{1,008}{1,038}$	$\frac{1,009}{1,027}$	$\frac{1,073}{1,138}$	$\frac{1,047}{1,130}$
Гидрокарбонатный кальциево-магниевый (частичная метаморфизация)	$\frac{1,003}{1,111}$	$\frac{1,003}{1,013}$	$\frac{1,071}{1,143}$	$\frac{1,043}{1,091}$
Гидрокарбонатный кальциево-магниевый (природный фон)	$\frac{1,003}{1,009}$	$\frac{1,004}{1,008}$	$\frac{1,075}{1,107}$	$\frac{1,045}{1,072}$

Примечание. Для водорода, железа(III) и алюминия  $F_M \rightarrow \infty$ .

В табл. 16 сведены данные, характеризующие комплексобразование в загрязненных грунтовых и пластовых водах второго региона, рассмотренного в главе II. Источником загрязнения грунтовых вод здесь являются атмосферные осадки, содержащие продукты выщелачивания твердых отходов. Материалы таблицы свидетельствуют о накоплении комплексных соединений в процессе техногенной метаморфизации подземных вод. Рост функции закомплексованности ингредиентов обусловлен поступлением преимущественно неорганических лигандов и комплексных соединений.

Таблица отражает следующие закономерности. Закомплексованность микрокомпонентов превышает таковую макрокомпонентов. Закомплексованность макрокомпонентов пластовых вод на стадии их полной метаморфизации выше, чем на стадии частичной метаморфизации, за исключением аммонийного азота. Наибольшие величины функции закомплексованности микрокомпонентов характерны для частично метаморфизован-

Fe(II)	Mn(II)	Cu(II)	Zn	Pb	Ni
6	7	8	9	10	11

Грунтовые воды (Q<sub>II-IV</sub>)

<u>1,317</u>	<u>1,217</u>	<u>1,968</u>	<u>1,650</u>	<u>10,046</u>	—
<u>2,366</u>	<u>2,302</u>	<u>3,155</u>	<u>2,611</u>	<u>52,672</u>	

Пластовые воды (C<sub>2</sub>)

<u>1,575</u>	<u>1,522</u>	<u>2,645</u>	<u>1,577</u>	<u>2,388</u>	<u>2,309</u>
<u>1,615</u>	<u>1,579</u>	<u>2,924</u>	<u>1,626</u>	<u>3,448</u>	<u>2,604</u>
<u>1,938</u>	<u>1,818</u>	<u>3,745</u>	<u>1,942</u>	<u>3,861</u>	<u>3,268</u>
<u>2,857</u>	<u>2,439</u>	<u>7,299</u>	<u>3,021</u>	<u>4,608</u>	<u>4,329</u>
<u>3,279</u>	<u>2,545</u>	<u>8,850</u>	<u>4,032</u>	<u>8,475</u>	<u>5,650</u>
<u>3,597</u>	<u>2,674</u>	<u>12,195</u>	<u>4,405</u>	<u>22,727</u>	<u>9,434</u>
<u>1,626</u>	<u>1,572</u>	<u>2,747</u>	<u>1,618</u>	<u>2,941</u>	<u>2,463</u>
<u>3,096</u>	<u>2,604</u>	<u>8,475</u>	<u>3,344</u>	<u>5,747</u>	<u>5,556</u>
<u>1,519</u>	<u>1,462</u>	<u>2,809</u>	<u>1,558</u>	<u>3,195</u>	<u>2,494</u>
<u>4,762</u>	<u>3,279</u>	<u>17,857</u>	<u>5,464</u>	<u>12,820</u>	<u>5,555</u>
<u>2,865</u>	<u>3,049</u>	<u>14,925</u>	<u>4,505</u>	<u>16,666</u>	<u>9,709</u>
<u>6,494</u>	<u>3,401</u>	<u>22,222</u>	<u>6,060</u>	<u>18,159</u>	<u>12,658</u>
<u>4,016</u>	<u>2,222</u>				
<u>4,587</u>	<u>4,166</u>				

ных пластовых вод, что свидетельствует о накоплении в них наиболее устойчивых комплексных соединений. Сопоставление данных для грунтовых и пластовых вод на стадии их полной техногенной метаморфизации показывает более интенсивное комплексобразование с участием макрокомпонентов и свинца в грунтовых водах. Это определяется более высокими концентрациями активных лигандов в инфильтрующихся атмосферных осадках по сравнению со сточными водами. Таким образом, можно сказать, что в процессе техногенной метаморфизации грунтовых вод в результате инфильтрации атмосферных осадков, загрязненных продуктами выщелачивания отдельных видов твердых промышленных отходов, интенсивность комплексобразования не ниже таковой при загрязнении подземных вод сточными водами.

Из изложенного видно, что стадии частичной и полной техногенной метаморфизации подземных вод имеют свои специфические особенности

Таблица 17

Основные показатели формирования устойчивых ассоциаций геохимически значимых миграционных форм ингредиентов в процессе техногенной метаморфизации грунтовых вод

Отрасль промышленности	Положение региона относительно крупной тектонической структуры	Водоносные породы и их геологический возраст	Стадия техногенной метаморфизации	Химический класс и тип воды	Минерализация вод, г/л	pH вод
1	2	3	4	5	6	7
Химическая (органический синтез)	Древняя платформа	Пески разнo-зернистые, супеси, глины, суглинки; QIV	0	C II	0,07	6,8
			I	C II	0,18	7,4
					0,08	7,0
					0,35	7,5
			II	S IIIa	3,92	5,2
					15,80	6,0
Металлургическая (производство алюминия)	Молодая платформа	Пески разнo-зернистые, супеси; N <sub>1</sub>	II	S IIIa	1,46	5,8
					1,80	7,7
			II	C1 IIIб	1,50	6,2
					3,80	7,4
			0	C II	0,31	7,1
			I	C II	0,60	8,6
		0,49	8,6			
		0,66	8,8			
		II	CI	0,83	7,2	
				1,60	8,6	

Концентрация основных лигандов, мг/л						Устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм ингредиентов
Org	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
8	9	10	11	12	13	14
<u>0,07</u> 4,48	<u>3,6</u> 7,1	0	<u>36,6</u> 128,1	Сл.	<u>3,7</u> 57,3	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<u>2,22</u> 5,63	<u>2,1</u> 13,8	0	<u>97,6</u> 134,2	Сл.	<u>5,4</u> 38,4	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu—Org, Pb—Org, Zn—Org, Fe—Org, Mn—Org, CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<u>4160,0</u> 9200,0	<u>548,1</u> 2341,6	0	<u>12,2</u> 250,1	Сл.	<u>1632,0</u> 7872,0	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ), FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Cu—Org, Pb—Org, Zn—Org, Fe—Org, Mn—Org, PbOH <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<u>3,23</u> 153,11	<u>8,5</u> 30,5	0	<u>12,2</u> 140,3	Сл.	<u>586,0</u> 931,2	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , (PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> ), Cu—Org, Pb—Org, Zn—Org, Fe—Org, Mn—Org, PbOH <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<u>12,13</u> 128,56	<u>532,5</u> 2163,4	0	<u>12,2</u> 122,2	Сл.	<u>29,3</u> 330,4	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , (CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ), Cu—Org, Pb—Org, Zn—Org, Fe—Org, Mn—Org, PbOH <sup>+</sup> , Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<u>1,42</u> 4,33	<u>20,9</u> 101,9	0	<u>181,4</u> 33,1	Сл.	<u>49,3</u> 100,9	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<u>2,82</u> 5,63	<u>21,3</u> 35,3	<u>0,79</u> 0,95	<u>227,2</u> 247,8	<u>17,2</u> 64,6	<u>35,4</u> 179,9	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , (CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> ), FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<u>8,81</u> 54,42	<u>22,4</u> 242,8	<u>0,80</u> 2,97	<u>303,3</u> 849,7	<u>Сл.</u> 69,3	<u>106,0</u> 126,3	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Таблица 17 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Металлургическая (производство алюминия)			II	CI	1,68	8,9
					36,57	13,6
Нефтедобывающая	Зона сочленения платформ и складчатых областей; краевой прогиб	Пески, супеси, суглинки; QIV	0	C II	0,39	8,0
					0,61	7,5
			I	C II	0,47	7,0
					0,72	7,3
			II	CI III6	11,93	5,4
					17,12	6,3
Горнообогатительная (переработка руд цветных металлов)	Складчатая область	Галечники с суглинистым заполнителем; QII-IV	0	C II	0,22	7,0
					0,31	7,6
	Межгорная впадина		I	C II	0,26	7,5
					0,31	7,7
			II	S II	0,50	6,0
					2,01	7,5

Примечания. 1. Стадии техногенной метаморфизации подземных вод: O — воды природного фона; I — частичная метаморфизация; II — полная метаморфизация. 2. Концентрация органических лигандов дана в пересчете на органический углерод (Сорг). 3. Cu—Org, Fe—Org — комплексы металлов с органическими лигандами. 4. Сл. —

формирования миграционных форм ингредиентов. В пределах каждой стадии отмечается формирование устойчивой ассоциации геохимически значимых миграционных форм. В табл. 17 и 18 приведены материалы, характеризующие особенности образования и трансформации таких ассоциаций в грунтовых и пластовых водах в результате инфильтрации сточных вод и атмосферных осадков, загрязненных пылегазовыми выбросами. Данные табл. 17 отражают следующие закономерности техногенной метаморфизации грунтовых вод, протекающей в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$  и  $\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_3$ . На стадии I частичной метаморфизации миграционные формы макроком-

8	9	10	11	12	13	14
33,9 278,4	93,3 688,7	0,70 176,72	сл. 4753,2	690,6 7762,8	135,7 1251,8	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> , MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
1,23 5,86	39,1 52,2	0	196,3 258,1	Сл.	28,3 67,5	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
29,43 118,65	49,7 57,4	0	175,1 243,8	Сл.	31,5 78,6	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu—Org, Pb—Org, Fe—Org, Mn—Org, PbOH <sup>+</sup> , (Cu(OH) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
346,17 613,86	4822,31 9645,6	0	307,8 392,6	Сл.	303,2 634,5	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu—Org, Pb—Org, Fe—Org, Mn—Org, (CuCl <sup>+</sup> , PbCl <sup>+</sup> , FeCl <sup>+</sup> , MnCl <sup>+</sup> ), Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
0,87 3,72	4,3 13,0	0	130,8 155,4	Сл.	19,2 29,3	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
0,98	7,5 9,5	0,08 0,12	134,2 158,6	Сл.	24,9 33,6	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , (Cu <sup>2+</sup> ), Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , (CuOH <sup>+</sup> , Zn(OH) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
0,96 10,53	11,0 45,8	0,01 0,36	67,1 170,8	Сл.	249,6 921,6	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>

следовые количества лиганда. 5. В скобках представлены миграционные формы, относительное содержание которых  $\geq 10$ , но  $< 20\%$ . 6. Здесь и в табл. 18, 19 индексы химических классов и типов вод даны по классификации Алекина—Посохова [175].

понентов, как и природных вод, представлены ассоциацией свободных ионов. Отличительная особенность состоит в том, что устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм микрокомпонентов преимущественно состоит из комплексных соединений. Среди них преобладают комплексы с лигандами загрязненных атмосферных осадков. Так, в районах функционирования предприятий органического синтеза грунтовые воды на стадии их частичной метаморфизации обогащаются комплексами тяжелых металлов с органическими лигандами и металлоорганическими соединениями.

Таблица 18

Основные показатели формирования устойчивых ассоциаций геохимически значимых миграционных форм ингредиентов в процессе техногенной метаморфизации пластовых вод I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы

Отрасль промышленности	Положение региона относительно крупной тектонической структуры	Водоносные породы и их геологический возраст	Стадия техногенной метаморфизации	Химический класс и тип вод	Минерализация вод, г/л	pH вод
1	2	3	4	5	6	7
Химическая (неорганический синтез)	Древняя платформа	Известняки, доломиты, мергели; C <sub>2</sub>	0	C II	$\frac{0,19}{0,46}$	$\frac{7,3}{8,3}$
			I	C II	$\frac{0,37}{0,62}$	$\frac{7,1}{7,5}$
			II	S IIIa	$\frac{0,86}{4,80}$	$\frac{6,6}{7,5}$
Химическая (органический синтез)	Древняя платформа	Песчаники, пески, алевриты, мергели, глины; P <sub>2</sub>	0	S II	$\frac{1,22}{3,07}$	$\frac{6,5}{7,0}$
			I	S II	$\frac{1,30}{3,12}$	$\frac{6,4}{7,1}$
			II	C IIIб	$\frac{5,69}{6,21}$	$\frac{6,4}{7,0}$
Горнодобывающая (добыча галургического сырья)	Зона сочленения платформ и складчатых областей; краевой прогиб	Алевриты, аргиллиты, песчаники, глины; P <sub>2</sub>	0	C II	$\frac{0,19}{0,25}$	$\frac{7,0}{7,3}$
			II	C IIIб	$\frac{154,07}{243,03}$	$\frac{6,6}{6,9}$
Нефтедобывающая	То же	Известняки, песчаники, глины, мергели; P <sub>2</sub>	0	C II	$\frac{0,21}{0,35}$	$\frac{7,1}{7,8}$

Концентрация основных лигандов, мг/л						Устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм ингредиентов
Org	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
8	9	10	11	12	13	14
0,10	1,8	0,10	120,0	Сл.	12,3	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
4,31	19,1	1,82	393,4		76,4	
0,89	4,1	0,11	234,9	Сл.	14,0	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , (PbCO <sub>3</sub> ) <sup>0</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , (Cu(OH) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
4,95	18,5	2,80	390,4		76,5	
1,86	44,3	0,30	244,0	Сл.	321,0	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , NiSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , (PbCO <sub>3</sub> ) <sup>0</sup> , CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
10,58	854,9	4,40	762,0		1744,1	
2,74	20,9	0	42,7	Сл.	576,0	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
6,32	159,6		175,3		1168,8	
36,72	22,1	0	38,8	Сл.	611,7	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , (Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ), CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , Cu-Org, Pb-Org, Fe-Org, Mn-Org, Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
58,66	156,3		165,0		1201,1	
1148,32	1790,0	0	12,0	Сл.	1213,1	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Cu-Org, Pb-Org, Zn-Org, Fe-Org, Mn-Org, > PbOH <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
2017,81	1918,8		61		1368,5	
1,96	3,8	0	146,4	Сл.	9,8	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
2,41	17,3		250,1		38,7	
2,11	81098,7	0	116,7	Сл.	406,0	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , CaCl <sup>+</sup> , CaCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , MgCl <sup>+</sup> , MgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , NaCl <sup>0</sup> , KCl <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
4,82	107300,1		220,4		1076,2	
1,17	3,4	0	148,2	Сл.	5,6	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
2,56	6,8		232,1		10,8	

Таблица 18 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	
Нефтедобы- вающая			II	СI ШБ	31,72	6,0	
						45,10	6,8
Горнодобы- вающая (до- быча серы)		Известняки, доло- миты; N <sub>1</sub>	0	S II	1,01	6,5	
						2,79	7,5
			II	S IIIa	2,75	6,0	
					3,63	8,0	

В районах развития алюминиевой промышленности частично метаморфизованные грунтовые воды содержат гидроксокомплексы алюминия, образовавшиеся в результате гидролиза фторида алюминия, который типичен для пылегазовыбросов таких предприятий. В районах нефтедобычи и переработки нефти в грунтовых водах на стадии частичной метаморфизации преобладают комплексы тяжелых металлов с органическими лигандами и электронейтральные молекулы органических соединений. В районах сосредоточения предприятий по переработке руд цветных металлов грунтовые воды обогащаются гидроксокомплексами тяжелых металлов. Следует также отметить, что на стадии частичной метаморфизации важную роль играют карбонатные комплексы микрокомпонентов (см. табл. 17). Карбонат-ион известен как активный лиганд природных вод. Наличие карбонатных комплексов свидетельствует о замещении менее активных лигандов карбонат-ионами в комплексах микрокомпонентов, поступивших с загрязненными атмосферными осадками.

При перерастании стадии частичной метаморфизации в полную техногенную метаморфизацию происходит трансформация рассматриваемых ассоциаций. В результате роста интенсивности процессов комплексобразования с участием свободных ионов макрокомпонентов в связи с повышением концентрации активных лигандов отмечается увеличение значимости их комплексных соединений. Это приводит к тому, что на стадии полной метаморфизации грунтовых вод устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм макрокомпонентов, как правило, представлена свободными ионами и комплексами с соответствующими неорганическими лигандами сточных вод, определяющими их химический тип. Например, в районах развития химической промышленности на стадии полной метаморфизации грунтовые воды преимущественно обогащаются сульфатными комплексами макрокомпонентов. Исключение составляют хлоридные комплексы при направленности техногенной метаморфизации  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{Cl}$ . Значимость их невелика, так как содержание хлорид-ионов не превышает 2,5 г/л, что при низких значениях констант

8	9	10	11	12	13	14
78,30 <u>106,17</u>	17400,1 25800,5	0	178,5 306,8	Сл.	561,2 1120,3	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , CaCl <sup>+</sup> , CaCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , MgCl <sup>+</sup> , MgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , (CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ), Cu—Org, Pb—Org, Fe—Org, Mn—Org, PbCl <sup>+</sup> , CuCl <sup>+</sup> , FeCl <sup>+</sup> , MnCl <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
0,66 2,78	4,0 31,0	0	61,0 490,4	Сл.	476,0 1086,1	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , (CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ), Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
1,13 <u>4,97</u>	21,0 232,0	0	94,7 706,4	Сл.	636,9 1473,6	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbOH <sup>+</sup> , Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>

устойчивости хлоридных комплексов макрокомпонентов ( $p\beta_1 = 0,1 \div 0,92$ ) не обеспечивает интенсификацию процесса.

Роль хлоридных комплексов макрокомпонентов весьма существенна при загрязнении грунтовых вод попутными водами нефтедобычи и сточными водами добычи и переработки галургического сырья, относящимися к хлоридному типу. Сульфатные комплексы макрокомпонентов характерны также для грунтовых вод, загрязненных стоками рудообогатения (см. табл. 17). В регионах развития глиноземно-алюминиевой промышленности в процессе полной техногенной метаморфизации грунтовых вод происходит накопление карбонатных комплексов макрокомпонентов.

При полной техногенной метаморфизации грунтовых вод в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$  формируется устойчивая ассоциация миграционных форм микрокомпонентов, состоящая из комплексов с органическими и неорганическими лигандами сточных вод и свободных ионов, при концентрации органических лигандов менее 300 мг/л. При содержании активных органических лигандов более 300 мг/л устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм микрокомпонентов состоит исключительно из комплексных соединений. Последнее обычно наблюдается в районах функционирования предприятий органического синтеза, нефтегазодобычи, нефтегазопереработки и нефтехимии. При концентрации активных органических лигандов менее 50 мг/л закомплексованность микрокомпонентов обуславливается величиной рН загрязненных вод и содержанием неорганических лигандов, определяющих химический тип сточных вод. Наиболее типичными примерами формирования устойчивой ассоциации миграционных форм микрокомпонентов в загрязненных грунтовых водах с низкими концентрациями активных органических лигандов являются грунтовые воды районов развития производства алюминия и рудообогатения. В первом случае ассоциация миграционных форм микрокомпонентов состоит из гидроксокомплексов и карбонатных комплексов, во втором — из гидроксокомплексов, сульфатных комплексов и свободных ионов.

В табл. 18 приведены данные, отражающие особенности формирования устойчивых ассоциаций геохимически значимых миграционных форм ингредиентов в пластовых водах карбонатных и терригенных отложений в процессе их техногенной метаморфизации в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$ . Здесь отмечаются следующие закономерности. На стадии частичной метаморфизации пластовых вод в ассоциацию миграционных форм макрокомпонентов входят свободные ионы, а в водах сульфатного типа — и их сульфатные комплексы. Как и в случае частично метаморфизованных грунтовых вод, устойчивая ассоциация миграционных форм макрокомпонентов частично метаморфизованных пластовых вод идентична таковой природных вод. Устойчивая ассоциация миграционных форм микрокомпонентов включает комплексы с лигандами загрязненных атмосферных осадков и природных вод, определяющими их химический тип. Так, при загрязнении гидрокарбонатных вод известняков среднего карбона отходами неорганического синтеза ассоциация миграционных форм микрокомпонентов на стадии частичной техногенной метаморфизации состоит из гидросо-комплексов, карбонатных комплексов и свободных ионов (см. табл. 18). Карбонат-ион здесь является лигандом природных вод. Образование карбонатных комплексов микрокомпонентов в рассматриваемых водах происходит как в результате реакций ассоциации карбонат-ионов со свободными катионами тяжелых металлов, так и вследствие процессов обмена лигандов, когда карбонат-ион вытесняет лиганды из комплексов, поступивших с загрязненными атмосферными осадками.

В ходе частичной метаморфизации сульфатных вод терригенных отложений верхней перми в районе развития предприятий органического синтеза пластовые воды обогащаются комплексами микрокомпонентов с органическими лигандами (см. табл. 18). Значимость их сульфатных комплексов существенно ниже. Это означает, что устойчивость комплексов с органическими лигандами значительно выше сульфатных. Отсюда следует, что образование последних преимущественно происходит в результате реакций ассоциации.

На стадии полной техногенной метаморфизации пластовых вод наблюдается усиление комплексообразования с участием макрокомпонентов. При развитии техногенной метаморфизации в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4$  повышается роль сульфатных комплексов макрокомпонентов. Ассоциации хлоридных комплексов макрокомпонентов и их свободных ионов образуются лишь в процессе формирования техногенных рассолов и вод повышенной солености хлоридного натриевого (кальциевого) состава. Это типично для краевых частей древних платформ, молодых платформ, зон их сочленения со складчатыми областями (см. главу II). Так, в процессе формирования техногенных рассолов в краевых прогибах с эвапоритовыми формациями, где производится добыча галургического сырья и развита содовая промышленность, значимость хлоридных комплексов кальция в полностью метаморфизованных пластовых водах возрастает до 89%, магния — до 32%, натрия и калия — до 49%. При загрязнении пластовых вод с минерализацией  $\leq 1$  г/л в пределах нефтегазоносных месторождений пластовыми рассолами I и (или) II подзон техногенеза континентальной гидrolитосферы (попутными водами) также усиливается комплексообразование свободных ионов макрокомпонентов с хлорид-ионами (см.

табл. 18). Значимость хлоридных комплексов кальция и магния возрастает до 21–48%, натрия и калия — до 28–39%.

На стадии полной техногенной метаморфизации пластовых вод устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм микрокомпонентов представлена комплексами с лигандами сточных и природных вод, свободными ионами. Такая ассоциация формируется в результате частичного или полного разрушения комплексных соединений природных вод, усиления комплексообразования с лигандами, переходящими в жидкую фазу в процессе выщелачивания водовмещающих пород (особенно галогенных формаций), и поступления комплексов со сточными водами. В районах добычи серы методом закачки пароводяной смеси загрязненные пластовые воды содержат соединения серы различной степени окисления и комплексы микрокомпонентов с сульфат-, карбонат-, гидроксил- и гидросульфид-ионами (см. табл. 18). В загрязненных пластовых водах нефтегазовых месторождений преобладают комплексы микрокомпонентов с органическими лигандами.

Анализ полученных нами материалов с учетом основных закономерностей техногенной метаморфизации подземных вод, изложенных в главе II, позволяет сделать следующие важные выводы. На стадии частичной метаморфизации как грунтовых, так и пластовых вод устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм макрокомпонентов идентична таковой природных вод. Устойчивая ассоциация миграционных форм микрокомпонентов имеет следующие особенности. В частично метаморфизованных подземных водах древних платформ она включает металлоорганические соединения, комплексы с органическими лигандами, сульфатные и карбонатные комплексы, гидроксокомплексы, свободные ионы. В пределах молодых платформ частично метаморфизованные подземные воды содержат комплексы микрокомпонентов с органическими лигандами и галогенид-ионами. В частично метаморфизованных подземных водах зон сочленения платформ и складчатых областей рассматриваемая ассоциация представлена металлоорганическими соединениями, комплексами с органическими лигандами, карбонат-, галогенид- и гидроксил-ионами. В метаморфизованных подземных водах складчатых областей, в пределах межгорных впадин устойчивая ассоциация миграционных форм микрокомпонентов состоит из гидроксокомплексов, карбонатных комплексов и свободных ионов.

На стадии полной техногенной метаморфизации подземных вод устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм макрокомпонентов образована свободными ионами и их комплексами с неорганическими лигандами, определяющими химический тип инфильтрующихся сточных вод. В полностью метаморфизованных подземных водах древних платформ и складчатых областей, относящихся преимущественно к сульфатному типу, она представлена свободными ионами и сульфатными комплексами. В пределах молодых платформ, где техногенная метаморфизация подземных вод происходит, как правило, в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{Cl}$ , миграция макрокомпонентов в метаморфизованных водах осуществляется в виде свободных ионов, хлоридных комплексов, а при содержании сульфат-ионов более 600 мг/л — и сульфатных комплексов. Устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм микрокомпонентов

на стадии полной техногенной метаморфизации подземных вод характеризуется следующими особенностями. В метаморфизованных водах древних платформ она включает металлорганические соединения и комплексы с органическими лигандами, с сульфат-, карбонат- и гидроксил-ионами, свободные ионы. В пределах молодых платформ полностью метаморфизованные воды содержат комплексы микрокомпонентов с органическими лигандами, галогенид- и гидросульфид-ионами. Метаморфизованные воды зон сочленения платформ и складчатых областей отличаются наличием геохимически значимых комплексов микрокомпонентов с органическими лигандами, галогенидных, сульфатных (реже карбонатных), гидросульфидных комплексов и свободных ионов. Миграция микрокомпонентов в полностью метаморфизованных подземных водах складчатых областей происходит преимущественно в виде сульфатных (отчасти карбонатных) комплексов, гидроксокомплексов и свободных ионов.

Из изложенных выше материалов следует, что в формировании геохимически значимых миграционных форм ингредиентов большую роль играют процессы комплексобразования.

Усиление комплексобразования способствует повышению устойчивости ингредиентов в водах. Кроме того, показателем такой устойчивости является соотношение концентраций положительно заряженных миграционных форм и суммы электронейтральных и отрицательно заряженных миграционных форм. Известно, что, при прочих равных условиях, устойчивость электронейтральных и отрицательно заряженных соединений в процессах геохимической миграции выше, чем положительно заряженных. Указанные соотношения нами были рассчитаны для метаморфизованных подземных вод I подзоны техногенного давления на гидrolитосферу (табл. 19). Данные таблицы показывают, что по мере углубления техногенной метаморфизации подземных вод в них накапливаются электронейтральные и отрицательно заряженные миграционные формы практически всех рассматриваемых ингредиентов. Максимального развития этот процесс достигает в техногенных крепких рассолах хлоридного натриевого состава и в содовых водах повышенной солёности, формирование которых наблюдается на окраинах древних платформ, в молодых платформах, зонах сочленения платформ и складчатых областей.

Сопоставление материалов табл. 19 показывает, что на стадии частичной техногенной метаморфизации большей стабильностью отличаются ингредиенты пластовых вод (за исключением свинца). Это свидетельствует о том, что в процессе поступления ингредиентов в пластовые воды происходит их дифференциация. На стадии частичной метаморфизации пластовые воды обогащаются наиболее стабильными миграционными формами. На стадии полной техногенной метаморфизации в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4$  повышенной устойчивостью отличаются компоненты пластовых вод, за исключением свинца в водах сульфатного типа. Последнее объясняется тем, что в метаморфизованных грунтовых водах сульфатного типа по сравнению с пластовыми водами существенно большая часть свинца мигрирует в составе комплексов с органическими лигандами. В условиях техногенной метаморфизации подземных вод в направлении  $\text{HCO}_3 (\text{SO}_4) \rightarrow \text{Cl}$  наблюдается большая устойчивость микрокомпонентов в грунтовых водах в основном за счет образования более стабильных

металлоорганических соединений и комплексов с более активными органическими лигандами сточных вод предприятий органического синтеза. В то же время макрокомпоненты относительно более стабильны в метаморфизованных пластовых водах.

В табл. 19 приведены ряды компонентов по их относительной устойчивости в метаморфизованных подземных водах основных химических типов. Практически они различаются только по положению в них свинца. В грунтовых водах свинец максимально устойчив на II стадии формирования вод карбонатного типа. Ряды для частично метаморфизованных и полностью метаморфизованных грунтовых вод сульфатного и хлоридного типов идентичны. В пластовых водах минимальная стабильность свинца отмечается на стадии их частичной метаморфизации. В условиях полной техногенной метаморфизации наивысшая устойчивость свинца характерна для пластовых вод хлоридного типа за счет комплексообразования с органическими лигандами. Следует также отметить большую устойчивость марганца на стадии частичной метаморфизации пластовых вод.

Как отмечалось ранее, с развитием промышленного и сельскохозяйственного производства циклически меняется приоритетность ингредиентов. Такие изменения находят отражение в рядах закомплексованности компонентов. В табл. 20 приведены полученные нами ряды закомплексованности компонентов в подземных водах промышленно развитых регионов. Каждый ряд соответствует определенному 4–5-летнему этапу (циклу), характеризующемуся данным уровнем приоритетности ингредиентов. По материалам таблицы видно, что каждому циклу свойствен определенный ряд закомплексованности компонентов. Последний обуславливается изменением качественно-количественного состава как ионов-комплексообразователей, так и лигандов. Каждый ряд является показателем относительной устойчивости компонентов в метаморфизованных подземных водах.

Для выявления общих рядов закомплексованности компонентов в метаморфизованных грунтовых и пластовых водах в условиях современного техногенеза нами был применен метод ранговой корреляции Спирмена. Соответствующие расчеты проводились по следующим уравнениям [31]:

$$R = 1 - \left[ 6 \sum_1^n d_h^2 / n(n^2 - 1) \right], \quad (3)$$

$$R_p = \frac{\psi(1-p)}{(n-1)^{1/2}}. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4)  $R$  – показатель корреляции рангов;  $R_p$  – показатель корреляции рангов при уровне значимости  $p$ ;  $d_h$  – разность между рангами единиц, извлеченных совместно из двух общих совокупностей;  $n$  – объем выборки.

В табл. 21 представлены соответствующие данные для 38 пар компонентов, полученные для уровня значимости  $p = 0,05$  при  $n = 9$  (для 9 различных регионов). Сопоставление значений  $R$  с величинами  $R_{0,05}$  показы-

Таблица 19

Соотношения положительно заряженных, электронейтральных и отрицательно заряженных миграционных форм ингредиентов в метаморфизованных подземных водах I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы

Стадия техногенной метаморфизации	Химический класс и тип вод	$\text{NH}_4^+$	Na	Ca	Mg
1	2	3	4	5	6
Грунтовые воды					
I	CII, SII	<u>97,2–99,0</u> 1,0–2,8	<u>97,5–99,6</u> 0,4–2,5	<u>76,6–99,5</u> 0,5–23,4	<u>84,5–99,5</u> 0,5–15,5
II	Fe(III) > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na CI* <sup>1</sup>	<u>97,9–99,6</u> 0,4–2,1	<u>98,4–99,9</u> 0,1–1,6	<u>78,2–97,6</u> 2,4–20,8	<u>85,6–98,4</u> 1,6–14,4
	Fe(III) > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na CI* <sup>2</sup>	<u>72,0–89,9</u> 10,1–28,0	<u>77,9–92,6</u> 7,4–22,1	<u>21,9–71,5</u> 28,5–78,1	<u>43,1–78,3</u> 21,7–56,9
	Fe(III) > Al > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na SII, SIII <sub>a</sub>	<u>72,5–98,0</u> 2,0–27,5	<u>75,5–98,9</u> 1,1–24,5	<u>47,9–92,3</u> 7,7–52,1	<u>52,6–94,4</u> 5,6–47,4
	Fe(III) > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na CIII <sub>б</sub>	<u>98,3–99,0</u> 1,0–1,7	<u>98,5–99,6</u> 0,4–1,5	<u>89,7–98,1</u> 1,9–10,3	<u>92,6–98,6</u> 1,4–7,4
	Fe(III) > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na				
Пластовые воды					
I	CI, CII	<u>90,0–99,7</u> 0,3–10,0	<u>97,1–99,7</u> 0,3–2,9	<u>88,2–98,5</u> 1,5–11,8	<u>89,8–98,5</u> 1,5–10,2
II	Fe(III) > Al > Cu(II) > Ni > Zn > Mn(II) > Fe(II) > Pb > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na CII	<u>96,3–99,6</u> 0,4–2,7	<u>97,4–99,7</u> 0,3–2,6	<u>83,6–95,2</u> 4,8–16,4	<u>85,0–96,4</u> 3,6–15,0
	Fe(III) > Al > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Pb > Mn(II) > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na SII, SIII <sub>a</sub>	<u>93,7–98,6</u> 1,4–6,3	<u>94,6–99,7</u> 0,3–5,4	<u>83,4–94,8</u> 5,2–26,6	<u>77,0–98,0</u> 2,0–23,0
	Fe(III) > Al > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Pb > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na CIII <sub>б</sub>	<u>95,6–99,6</u> 0,4–4,4	<u>96,6–99,9</u> 0,1–3,4	<u>89,0–98,8</u> 1,2–11,0	<u>92,7–99,0</u> 1,0–7,3
	Fe(III) > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > $\text{NH}_4^+$ > Na CIII <sub>б</sub> <sup>*3</sup>	<u>76,1–79,9</u> 20,1–23,9	<u>74,0–80,9</u> 19,1–26,0	<u>59,2–73,2</u> 26,8–40,8	
	Mg > Na > Ca				

\*<sup>1</sup> Преобладает гидрокарбонат-ион. \*<sup>2</sup> Преобладает карбонат-ион.

\*<sup>3</sup> Крепкие техногенные рассолы.

Al	Fe(II)	Mn(II)	Cu(II)	Pb	Zn	Ni
7	8	9	10	11	12	13

Грунтовые воды

0,2–3,0    48,2–97,0    67,8–98,0    16,0–41,5    11,2–95,5    43,3–94,0    40,0–58,5

97,0–99,8    3,0–51,8    2,0–32,2    58,5–84,0    4,5–88,8    6,0–56,7    41,5–60,0

Fe(III) > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

0,2–8,4    71,3–97,8    86,7–96,0    26,2–97,4    3,2–97,0    71,0–98,4    49,4–61,2

91,6–99,8    2,2–28,7    2,0–23,3    2,6–73,8    3,0–96,8    1,6–29,0    38,8–50,6

Fe(III) > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

< 0,1

> 99,9

Fe(III) > Al > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

1,4–30,0    47,3–89,8    48,0–93,9    13,3–92,2    4,2–96,4    16,8–98,2    15,4–97,0

7,0–98,6    10,2–52,7    6,1–52,0    7,8–86,7    3,6–95,8    1,8–83,2    3,0–84,6

Fe(III) > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

9,6–27,6    80,5–92,9    80,6–98,8    9,1–93,7    9,1–96,9    10,9–97,7    10,0–96,7

72,4–90,4    7,1–19,5    1,2–19,4    6,3–90,9    3,1–90,9    2,3–89,1    3,3–89,0

Fe(III) > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

Пластовые воды

0,8–3,2    50,5–79,0    24,6–39,7    3,7–20,0    63,4–80,9    3,6–48,4    7,9–20,7

96,9–99,2    21,0–49,5    60,3–75,4    80,0–96,3    19,1–36,6    51,6–96,4    79,3–92,1

Fe(III) > Al > Cu(II) > Ni > Zn > Mn(II) > Fe(II) > Pb > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

0,1–4,7    21,0–65,8    40,6–76,4    2,3–35,3    31,9–64,7    4,5–64,2    7,4–40,2

85,3–99,9    34,2–79,0    23,6–59,5    64,7–97,7    35,3–68,1    35,8–95,5    59,8–92,6

Fe(III) > Al > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Pb > Mn(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

1,1–17,9    27,8–63,5    43,1–79,4    3,0–37,8    47,1–76,6    3,2–63,4    10,6–43,3

82,1–98,9    36,5–72,2    20,6–56,9    62,2–97,0    23,4–52,9    36,6–96,8    56,7–89,4

Fe(III) > Al > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Pb > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

5,3–20,1    86,4–94,1    89,0–94,7    76,6–88,8    64,0–72,7    85,3–93,0    84,6–92,7

79,9–94,7    5,9–13,6    5,3–11,0    11,2–23,4    27,3–36,0    7,0–14,7    7,3–15,4

Fe(III) > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na

Таблица 20

Ряды закомплексованности компонентов в метаморфизованных грунтовых и пластовых водах I подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы в пределах промышленно развитых регионов

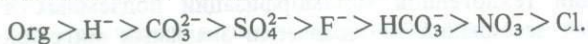
Отрасль промышленности	Подземные воды	Водоносные породы и их геологический возраст	Ряды закомплексованности компонентов
1	2	3	4
Химическая (неорганический синтез)	Грунтовые	Пески разнозернистые, супеси, суглинки; Q <sub>II-IV</sub>	Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na Fe(III) > H > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na
	Пластовые	Известняки, доломиты, мергели; C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub>	Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na Fe(III) > H > Al > Cu(II) > Pb > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na
Химическая (органический синтез)	Грунтовые	Пески разнозернистые, супеси, суглинки; Q <sub>II-IV</sub>	Fe(III) > H > Al > Pb > Zn > Cu(II) > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na Fe(III) > H > Pb > Cu(II) > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na
	Пластовые	Песчаники, пески, алевроиты, мергели, глины; P <sub>2</sub>	Fe(III) > H > Al > Pb > Zn > Cu(II) > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na Fe(III) > H > Pb > Cu(II) > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na
Горнодобывающая (цветные металлы)	Грунтовые	Галечники с суглинистым заполнителем; Q <sub>IV</sub>	Fe(III) > H > Pb > Cu(II) > Fe(II) > Zn > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na Fe(III) > H > Pb > Cu(II) > Zn > Fe(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na
Машино- и станкостроительная	"	Пески разнозернистые, супеси, суглинки, глины; Q <sub>II-IV</sub>	Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Zn > Fe(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na Fe(III) > H > Al > Cu(II) > Pb > Zn > Mg > Ca > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na

Таблица 20 (окончание)

1	2	3	4
Машино- и станко- строительная	Пластовые	Известняки; $N_1$	$Fe(III) > H > Al > Cu(II) > Pb >$ $> Fe(II) > Zn > Ca \approx Mg >$ $> NH_4^+ > Na$ $Fe(III) > H > Al > Cu(II) > Pb >$ $> Zn > Mg > Ca > NH_4^+ > Na$ $Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) >$ $> Ni > Fe(II) > Zn > Ca > Mg >$ $> NH_4^+ > Na$ $Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) >$ $> Zn > Mg > Ca > NH_4^+ > Na$

вает, что для метаморфизованных грунтовых вод связи компонентов  $Zn-Mg$ ,  $Al-Cu(II)$ ,  $Fe(II)-Ca$  несущественны или слабы. Наиболее сильная положительная связь ( $R = 1$ ) наблюдается для следующих пар компонентов:  $Fe(III)-H$ ,  $Al-H$ ,  $Fe(III)-Al$ ,  $Fe(II)-Mn(II)$ ,  $NH_4^+-Na$ . Сравнение величин  $R$  и  $R_{0,05}$  для метаморфизованных пластовых вод свидетельствует о весьма слабой положительной связи между компонентами  $Zn-Mg$ . Сильная положительная связь характерна для компонентов  $Fe(III)-H$ ,  $Al-H$ ,  $Fe(III)-Al$ ,  $Ca-Mg$ ,  $Fe(II)-Mn(II)$ ,  $NH_4^+-Na$ .

Приведенные в табл. 20 ряды закомплексованности компонентов в метаморфизованных грунтовых и пластовых водах практически идентичны и, следовательно, отражают влияние внутренних свойств ионов-комплексообразователей и лигандов. Анализ данных по относительному содержанию лигандов в составе комплексных соединений позволил нам оценить активность участия лигандов в процессах комплексообразования. Она выражается единым рядом для метаморфизованных грунтовых и пластовых вод I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы:



Сравнение рядов закомплексованности компонентов и относительной активности лигандов в метаморфизованных подземных водах, загрязненных атмосферных осадках и сточных водах показывает следующее. Ряды относительной активности лигандов имеют полное сходство, что отражает влияние внутренних свойств лигандов. Ряды закомплексованности компонентов несколько различаются, что свидетельствует о приоритетной роли внешних факторов развития рассматриваемых геохимических систем.

Сопоставление рядов относительной устойчивости и закомплексованности компонентов (см. табл. 19 и 21) свидетельствует об их значительном сходстве, что подтверждает следующий важный вывод: чем интенсивнее комплексообразование, тем выше стабильность компонента в жидкой фазе. В то же время чем стабильнее компонент, тем ниже его активность в геохимических процессах массообмена. Рассмотренные выше

Таблица 21

Значения показателя ранговой корреляции Спирмена ( $R$ ) для компонентов в рядах закомплексованности для метаморфизованных подземных вод I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы

Al-Pb	Al-Cu(II)	Pb-Cu(II)	Pb-Zn	Pb-Fe(II)	Cu-Ni	Cu-Zn	Cu(II)-Fe(II)
Грунтовые воды							
0,76	0,58	0,82	0,78	0,70	0,92	0,88	0,79
Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na							
Пластовые воды							
0,86	0,65	0,93	0,91	0,84	0,84	0,89	0,80
Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na							

Примечания. 1.  $R_{0,05} = 0,58$ ; 2. Для пар Fe(III)-H, H-Al, Fe(III)-Al, Fe(II)-Mn(II), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na  $R = 1$ .

материалы показывают, что особенности комплексообразования в метаморфизованных грунтовых водах обуславливают большую интенсивность массообмена, чем в пластовых водах.

В целом изложенные материалы позволяют сформулировать следующие основные закономерности формирования состава миграционных форм ингредиентов в метаморфизованных подземных водах I подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы.

1. Техногенная метаморфизация подземных вод в условиях современного техногенеза сопровождается повышением концентрации комплексных миграционных форм и, следовательно, общей закомплексованности ингредиентов.

2. Накопление комплексных соединений происходит за счет поступления комплексов со сточными водами и (или) загрязненными атмосферными осадками, усиления комплексообразования с участием лигандов, привносимых ими в подземные воды.

3. На каждой стадии техногенной метаморфизации подземных вод формируется устойчивая ассоциация геохимически значимых миграционных форм ингредиентов, имеющая свои специфические особенности в регионах, относящихся к определенным типам крупных тектонических структур, и отражающая влияние как техногенных факторов, так и их обусловленность взаимосвязью структурно-тектонического и формационного факторов.

4. На стадии частичной метаморфизации подземных вод состав миграционных форм макрокомпонентов существенно не меняется и практически идентичен таковому природных вод. Спектр миграционных форм микрокомпонентов в основном представлен комплексными соединениями, поступающими с загрязненными атмосферными осадками.

5. На стадии полной техногенной метаморфизации формирование состава миграционных форм макрокомпонентов происходит в направлении накопления в водах комплексов с лигандами, определяющими химический тип сточных вод и (или) атмосферных осадков, загрязненных продук-

Fe(II)–Zn	Fe(II)–Ca	Ni–Zn	Ni–Fe(II)	Mn(II)–Ca	Zn–Mg	Ca–Mg
Грунтовые воды						
0,92	0,60	0,87	0,70	0,70	0,52	0,85
Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na						
Пластовые воды						
0,84	0,65	0,78	0,66	0,65	0,60	1,00
Fe(III) > H > Al > Pb > Cu(II) > Ni > Zn > Fe(II) > Mn(II) > Ca > Mg > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na						

тами выщелачивания твердых отходов. Состав миграционных форм микрокомпонентов трансформируется в направлении преимущественного накопления комплексов с органическими лигандами и (или) неорганическими лигандами, обуславливающими химический тип и физико-химические свойства сточных вод и (или) атмосферных осадков, содержащих продукты выщелачивания твердых отходов или реагентов; разрушения комплексов с лигандами природных вод, сопровождающегося образованием свободных ионов.

6. По мере углубления техногенной метаморфизации подземных вод происходит относительное накопление электронейтральных и отрицательно заряженных миграционных форм ингредиентов, отличающихся повышенной устойчивостью в процессах геохимической миграции.

7. В пределах каждого цикла техногенной метаморфизации подземных вод имеет место постоянство рядов относительной активности лигандов в процессах комплексообразования и рядов закомплексованности компонентов.

Как отмечалось в начале настоящей главы, состав миграционных форм ингредиентов и особенности его формирования в процессе техногенной метаморфизации пластовых вод II и III подзон техногенного давления на подземную гидросферу полностью не изучены. Наши исследования в данной области находятся в начальной стадии. Поэтому не представляется возможным полностью выявить главные закономерности рассматриваемого процесса для термобарических и гидрогеохимических условий II и III подзон. Здесь мы отметим лишь некоторые из них.

В главах I, II и VIII нашей монографии рассмотрены особенности поступления загрязняющих компонентов в подземные воды II и III подзон. При этом показано, что основным источником загрязнения пластовых вод являются сточные воды, закачиваемые с целью их захоронения и (или) заводнения нефтегазовых месторождений. Кроме того, в целях заводнения применяются пресные поверхностные воды (иногда и пластовые воды I подзоны и (или) смеси пресных и попутных пластовых вод II и

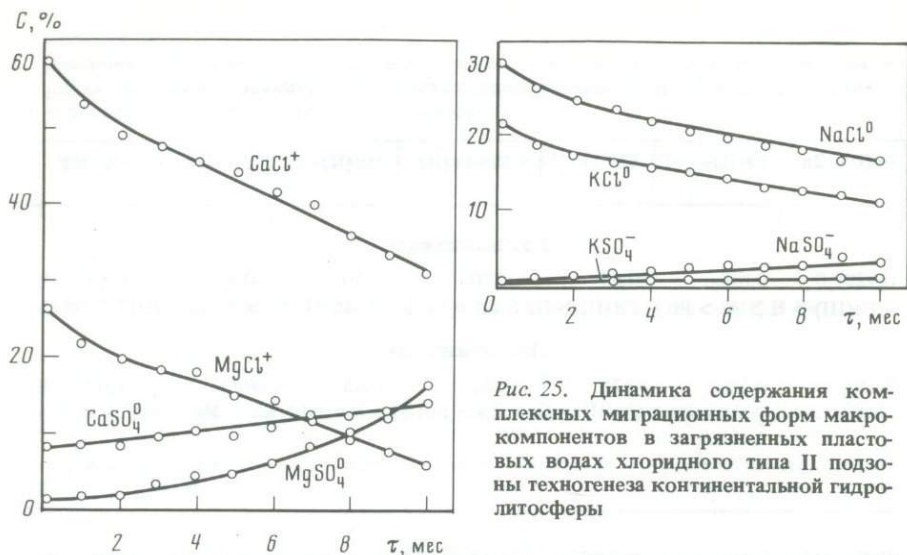


Рис. 25. Динамика содержания комплексных миграционных форм макрокомпонентов в загрязненных пластовых водах хлоридного типа II подзоны техногенеза континентальной гидроритосферы

III подзон. В зависимости от химического состава закачиваемых вод, суммарных объемов их поступления, длительности закачки, химического состава природных пластовых вод происходит формирование состава миграционных форм ингредиентов.

В отношении макрокомпонентов проявляется как тенденция повышения их закомплексованности, так и тенденция ее понижения. Первая тенденция наблюдается в условиях, когда минерализация закачиваемых вод ( $M_3$ ) существенно выше минерализации природных вод ( $M_{\text{пр}}$ ), вторая, — когда  $M_3 < M_{\text{пр}}$ . В качестве примера на рис. 25 показана динамика закомплексованности макрокомпонентов и содержания их приоритетных комплексных миграционных форм в пластовых водах в процессе закачки сточных вод газоперерабатывающего комплекса. (Сточные воды комплекса сульфатного типа с минерализацией до 40,2 г/л и содержанием сульфатов до 17,5 г/л.) Закачка стоков проводилась на глубину 2900 м, где природные рассолы хлоридного типа имели минерализацию 266,0 г/л. Концентрация сульфатов в них не превышала 0,98 г/л. В процессе техногенной метаморфизации пластовых вод происходило уменьшение закомплексованности всех макрокомпонентов. Взаимодействие сточных вод с природными рассолами и вмещающими их породами сопровождалось диссоциацией хлоридных комплексов макрокомпонентов, образованием сульфатных комплексов в результате замещения хлорид-ионов сульфат-ионами в хлоридных комплексах вследствие увеличения концентрации сульфатов. Диссоциация хлоридных комплексов и накопление в метаморфизованных водах свободных ионов обусловлено существенным уменьшением содержания хлорид-ионов ввиду поступления менее минерализованных сточных вод. В результате указанных процессов содержание комплексов кальция в водах уменьшилось в 2,2 раза, магния — в 1,3, натрия — в 1,5 и калия в 1,7 раза.

Что же касается микрокомпонентов, то следует отметить, как правило, их высокую закомплексованность, что обусловлено обычно большими концентрациями органических лигандов в закачиваемых водах и неорганических лигандов в природных водах.

В целом материалы настоящей главы свидетельствуют о том, что формирование состава миграционных форм ингредиентов в метаморфизованных подземных водах является сложным геохимическим процессом, где решающая роль принадлежит техногенной составляющей.

Из приведенных выше данных видно, что современная техногенно-геохимическая деятельность человечества отличается повышением значимости комплексных соединений. Отсюда следует, что прогнозное моделирование массообмена в водоносных пластах должно базироваться на учете основных закономерностей комплексообразования в загрязненных подземных водах. Наиболее остро проблема их изучения стоит для II—IV подзон техногенеза континентальной гидrolитосферы, а в более отдаленной перспективе и для зоны техногенеза океанической гидrolитосферы.

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ И МАССООБМЕН В ПРЕДЕЛАХ ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ГИДРОЛИТОСФЕРЫ

Сопоставление основных параметров зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы (табл. 3) и материалов I и II глав показывает, что суммарный техногенно-геохимический поток ( $J_{\Sigma}$ ) в ее пределах складывается из потоков конвективной ( $J_K$ ), концентрационной ( $J_C$ ), термо- ( $J_T$ ) и бародиффузии ( $J_P$ ):

$$J_{\Sigma} = J_K + J_C + J_T + J_P = uC - D_M \text{grad}C - D_T \text{grad}T - D_P \text{grad}P, \quad (5)$$

где  $D_M = D_K - \lambda u$ ;  $D_K$ ,  $D_M$ ,  $D_T$  и  $D_P$  — соответственно коэффициенты конвективной, молекулярной, термо- и бародиффузии в пористых средах;  $\text{grad}C$ ,  $\text{grad}T$  и  $\text{grad}P$  — градиенты концентрации, температуры и давления;  $u$  — вектор действительной скорости фильтрационного потока;  $\lambda$  — коэффициент, зависящий от геометрии порового пространства водоносных пород и направления движения потока. В I подзоне незначительное варьирование термобарических условий (см. табл. 3) полностью нивелирует роль термо- и бародиффузии. С учетом того, что в пределах I подзоны  $u$  изменяется от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  см/с, здесь также пренебрежимо мала значимость молекулярной диффузии, поскольку последняя существенна при  $u < 5 \cdot 10^{-4}$  см/с [58]. Таким образом, в I подзоне геохимическая миграция в основном контролируется конвективной диффузией. Во II и III подзонах роль конвективной диффузии является определяющей на стадии активного развития депрессионного или респрессионного гидродинамических режимов в процессе добычи полезных ископаемых, а также захоронения сточных вод (респрессионный режим). В этот период  $u$  варьирует в интервале  $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$  см/с. При сработке извлекаемых запасов полезных ископаемых, когда добыча прекращена и завершено функционирование полигонов захоронения сточных вод, скорость принудительного движения водного потока постепенно снижается. Тогда первая стадия сменяется второй, и на первый план выдвигаются молекулярная, термо- и бародиффузия.

Согласно известному уравнению Эйнштейна—Стокса, коэффициент молекулярной диффузии инградиента является функцией температуры и вязкости метаморфизованных вод, а следовательно, и минерализации последних. Он возрастает с увеличением температуры и уменьшением вязкости метаморфизованных вод. Поскольку с повышением температуры вязкость уменьшается, рост температуры в целом стимулирует увеличение  $D_M$ . При  $t = \text{const}$  повышение минерализации вод сопровождается ростом их вязкости и снижением  $D_M$ . Однако увеличение минерализации вод на два порядка приводит к изменению величины  $D_M$  всего лишь на 17% [137]. Отсюда следует, что основную роль в изменении  $D_M$

играет температура. При повышении температуры на  $88^{\circ}\text{C}$  (с  $7$  до  $95^{\circ}\text{C}$ )  $D_M$  возрастает не более чем на один порядок [137]. Сопоставление техногенных термобарических условий II и III подзон и величин  $\Delta D_T$  и  $\Delta D_P$  свидетельствует о том, что указанные величины не будут превышать одного порядка [173, 242]. Поскольку для средних пластовых условий  $D_M = n \cdot 10^{-6} \div n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_T \approx n \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_P = n \cdot 10^{-11} \div n \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{атм}$ , а техногенные изменения каждого из них ограничиваются одним порядком, можно сказать, что на стадии посттехногенного формирования преобладает сначала смешанный механизм геохимической миграции (затухающая конвекция и молекулярная диффузия), а затем молекулярная диффузия. Основная же роль изменений термобарических условий сводится к влиянию на интенсивность физико-химических и биохимических процессов массообмена.

Геохимическая миграция ингредиентов в метаморфизованных подземных водах I—III подзон, как правило, осложняется физико-химическими и биохимическими процессами массообмена, которые сопровождаются образованием техногенных осадков и газов. Полученные материалы показывают, что спектр приоритетных физико-химических процессов определяется главным образом литолого-петрографическим составом водовмещающих пород и направлением техногенной метаморфизации подземных вод, а следовательно, и химическим составом сточных и природных вод. Спектр физико-химических процессов значительно шире в водоносных горизонтах, приуроченных к дисперсным породам I подзоны и терригенным породам II и III подзон (как отмечалось ранее, формирование загрязненных вод III подзоны происходит в пределах исходного химического типа). Литолого-петрографический состав указанных пород обуславливает большую величину активной поверхности взаимодействия и соответствующее ее качество, определяющих более высокую интенсивность процессов массообмена. Важно отметить, что более сложные физико-химические процессы протекают при формировании метаморфизованных вод сульфатного типа.

Биохимические процессы техногенной метаморфизации в основном представлены процессами окисления—восстановления и выщелачивания пород продуктами жизнедеятельности техногенных микробиоценозов. В связи с тем, что они подробно будут рассмотрены нами в III части книги, здесь основное внимание уделено физико-химическим процессам. При этом следует особо подчеркнуть, что помимо ранее известных физико-химических процессов формирования загрязненных подземных вод, мы впервые выделяем в качестве приоритетных процессы кислого и щелочного гидролиза водоносных пород и техногенного метасоматоза.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ВОДОНОСНЫМИ ПОРОДАМИ И ОБРАЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОСАДКОВ

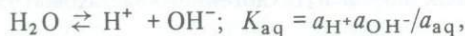
Как видно из материалов II главы, в техногенной метаморфизации подземных вод большую роль играют гетерогенные процессы массообмена, в результате которых происходит образование новых твердых фаз — техногенных осадков. Указанные процессы делятся на две большие группы. Первую составляют процессы, протекающие с участием водоносных пород. Они включают гидролиз силикатов и алюмосиликатов, кислотное выщелачивание карбонатных пород и карбонатов терригенных отложений, гипсов и ангидритов; техногенный метасоматоз. Во вторую группу входят процессы взаимодействия ингредиентов загрязненных атмосферных осадков, сточных и природных вод, завершающиеся осаждением твердых фаз. К ним относятся гетерогенные процессы окисления—восстановления и осаждения.

### 1. Гидролиз силикатов и алюмосиликатов, кислотное выщелачивание пород и техногенный метасоматоз

Рассматриваемые процессы изучены в меньшей степени, чем гетерогенные процессы окисления—восстановления и осаждения—растворения. В существующей литературе по загрязнению подземных вод на них не обращалось должного внимания. Техногенный метасоматоз как процесс массообмена ранее не был известен.

**Гидролиз и кислотное выщелачивание водоносных пород.** Гидролиз объединяет процессы взаимодействия водородных и гидроксильных ионов воды с различными твердыми фазами. В загрязненных водоносных горизонтах преобладает гидролиз силикатов и алюмосиликатов. Основными источниками ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в метаморфизованных водах являются сама вода как растворитель, кислоты и основания, поступающие с загрязненными атмосферными осадками и сточными водами и образующиеся в результате химических и биохимических процессов. В связи с этим четкого разграничения процессов гидролиза и выщелачивания пород здесь провести нельзя.

Поступление  $H^+$  и  $OH^-$  воды контролируется процессом ее электролитической диссоциации:



где  $K_{aq}$  — константа диссоциации воды;  $a_{H^+}$ ,  $a_{OH^-}$ ,  $a_{aq}$  — активности ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  воды соответственно. Однако основное количество водородных ионов дает диссоциация сильных кислот загрязненных атмосферных осадков и сточных вод, среди которых ведущее место занимает серная кислота:



Образование серной кислоты также происходит при биохимическом и химическом окислении серы, сероводорода, сульфидов и серосодержащих органических соединений (см. главу VI). К поступлению ионов водорода в метаморфизованные подземные воды приводит и электролитическая диссоциация слабых кислот. Среди них важную геохимическую роль играют угольная и уксусная кислоты. Углекислота не только содержится в загрязненных атмосферных осадках, сточных и природных водах, но и генерируется при закачке сжатога  $\text{CO}_2$  и карбонизированной воды для повышения нефтеотдачи коллекторов II и III подзон. Как будет показано в главе VI, уксусная кислота является промежуточным продуктом биоокисления нефтяных углеводородов в загрязненных ими водах.

Основное количество гидроксильных ионов поступает в подземные воды с промышленными стоками, содержащими содопродукты. Последние применяются в технологии отдельных производств и для нейтрализации сточных вод. По масштабам применения особо выделяется каустическая сода. Ее электролитическая диссоциация дает гидроксильные ионы. Кроме того, со сточными водами поступают гидроксильные ионы, являющиеся продуктом гидролиза аммиака:



Интенсивность электролитической диссоциации рассмотренных выше соединений в подземных водах зависит от термобарических условий соответствующей подзоны техногенного давления на подземную гидросферу. Сопоставление существующих материалов по константам электролитической диссоциации соединений, наиболее распространенных в метаморфизованных подземных водах, показывает, что при  $P = \text{const}$  рост температуры от 4 до  $250^\circ\text{C}$  приводит к изменению значений констант диссоциации ( $K_d$ ) на один-три порядка [153, 286]. По данным [153], при  $t \leq 100^\circ = \text{const}$  изменение величин  $\text{p}K_d = -\lg K_d$  с увеличением давления от 0,1 до 100 МПа составляет всего лишь 0,7–10%. Это означает, что во II подзоне исключительный приоритет имеет температурный фактор. При  $t > 100^\circ\text{C}$  и повышении давления до 100 МПа константы диссоциации возрастают не более чем на один порядок. Отсюда следует, что в III подзоне доминирующее значение приобретают температура и пластовое давление.

В зависимости от того, какой из ионов —  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  — участвуют в рассматриваемом процессе, следует различать кислый и щелочной гидролиз минералов водоносных пород. Если кислый гидролиз широко распространен и в природных водах, то щелочной характерен главным образом для загрязненных подземных вод. Этот вывод также следует из сопоставления pH природных и загрязненных подземных вод. Значения pH природных вод варьируют в пределах 0,5–12,5, причем наиболее высокая щелочность свойственна термальным водам [112, 175]. По нашим данным, pH загрязненных подземных вод изменяется от 1 до 13,6. Сильнощелочные загрязненные воды формируются в условиях как низких, так и высоких пластовых температур.

Кислый гидролиз силикатов и алюмосиликатов сводится к замещению ионами водорода макрокатионов, алюминия и кремния кристаллической

решетки с последующим их поступлением в жидкую фазу и образованием новых твердых соединений на границе раздела исходный минерал—вода. Наиболее распространенным процессом гидролиза является гидролиз кварца. В метаморфизованных водах он протекает в две стадии:



Первая стадия, собственно гидролиз, характеризуется константой равновесия  $K_T$ :

$$K_T = \bar{a}_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} / a_{\text{SiO}_2} a_{\text{aq}}^2 = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} / a_{\text{aq}}^2.$$

На второй стадии происходит осаждение кремнекислоты:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} / a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{-1}.$$

В приведенных уравнениях констант равновесия  $a_{\text{aq}}$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$ ,  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ ,  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  — активности воды, кварца, электронейтрального комплекса  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$  и осаждаемой кремнекислоты соответственно. При  $P = 0,1$  МПа и температурах 25 и 100 °С  $\lg K_T$  соответственно равен  $-3,68$  и  $-2,96$ . Тепловой эффект гидролиза при 25 °С составляет  $-20,47$  кДж/моль. При осаждении кремнекислоты и последующей ее кристаллизации выделяется 17,16 кДж/моль тепла.

В табл. 22 представлены данные, характеризующие температурную зависимость констант гидролиза алюмосиликатов и тепловые эффекты этих реакций. Соответствующие расчеты констант для различных температур нами выполнены по интегрированному уравнению Вант-Гоффа

$$K_T = \frac{-\Delta H_{298}^0}{2,303} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left[ \frac{1}{2,303} \left( \frac{298}{T} - 1 \right) - \lg \frac{298}{T} \right] + \lg K_{298}. \quad (6)$$

В уравнении (6)  $K_T$  и  $K_{298}$  — константы гидролиза при абсолютных температурах  $T$  и 298°К;  $\Delta H_{298}^0$  — изменение энтальпии при  $T = 298^\circ\text{K}$ ;  $\Delta C_p$  — изменение мольной теплоемкости при постоянном давлении;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

К сожалению, в настоящее время не представляется возможным показать зависимость констант гидролиза от величины пластового давления по следующим причинам. Практически все экспериментальные исследования гидролиза выполнены (для природных вод) при  $P = 0,1$  МПа и  $t = 18 \div 25^\circ\text{C}$  [70, 165, 264, 289, 291, 306, 328, 340]. Теоретические расчеты пока неосуществимы в связи с тем, что если в интервале  $P = 0,1 \div 100$  МПа для твердых фаз без больших погрешностей можно принять изменение их парциальных мольных объемов  $\Delta V = \text{const}$ , то для растворенных компонентов метаморфизованных подземных вод, участвующих в реакциях, этого сделать нельзя. Их  $\Delta V$  существенно зависит как от величины  $P$  при  $t = \text{const}$ , так и от минерализации вод. В соответствующей физико-химической литературе необходимые данные, количественно характеризующие указанные зависимости, пока единичны.

Тем не менее материалы табл. 22 дают возможность выявить некоторые особенности протекания кислого гидролиза в метаморфизованных подземных водах каждой подзоны техногенного давления на континентальную гидrolитосферу. Прежде всего из табл. 22 следует, что в зависимости от кислотности среды, концентрации отдельных макрокатионов и комплексов  $H_4SiO_4^0$  кислый гидролиз алюмосиликатов завершается образованием гиббсита, каолинита или монтмориллонита. Величины тепловых эффектов реакций показывают, что они протекают как с выделением, так и с поглощением тепла. Реакции 2, 5–10, 12–15, 17, 22 и 24 (см. табл. 22) экзотермичны, реакции 1, 3, 4, 11, 16, 18–21, 23 эндотермичны.

Сопоставление тепловых эффектов реакций и термических условий I–IV подзон (табл. 3) свидетельствует о том, что условия I подзоны, где метаморфизованные воды имеют более низкую температуру, чем в других подзонах, благоприятны для протекания экзотермических реакций. Наибольшей интенсивностью здесь отличаются реакции 9, 13–15, 17, причем особенно реакция 15. Они выделяются более высокими тепловыми эффектами. Анализ параметров экзотермических реакций показывает, что в I подзоне неустойчивы, т.е. в первую очередь подвергаются гидролизу, хлорит, альбит, анортит, мусковит и иллит, в меньшей степени — микроклин. В I подзоне хлорит гидролизуется с образованием и гиббсита, и каолинита, и монтмориллонита в зависимости от условий среды. Гидролиз слюда и гидрослюд здесь завершается с появлением каолинита. В I подзоне быстро гидролизуются натрово-кальциевые полевые шпаты. Конечными продуктами гидролиза альбита являются каолинит или монтмориллонит, анортита — гиббсит, иллит, каолинит или монтмориллонит. Гидролиз микроклина (представитель калиевых полевых шпатов) приводит к образованию каолинита. Таким образом, в I подзоне устойчивы каолинит, монтмориллонит и гиббсит.

Условия II и III подзон техногенного давления на подземную гидросферу стимулируют протекание эндотермических реакций. Условия II подзоны наиболее благоприятны для реакций 1, 4, 11, 18, 20, в несколько меньшей степени — для реакции 3 (см. табл. 22). В условиях III и IV подзон наиболее активны реакции 16, 19, 21, 23. Основным продуктом кислого гидролиза алюмосиликатов во II подзоне является гиббсит. Гидролиз альбита и микроклина идет с образованием соответственно каолинита и монтмориллонита. Поскольку гидролиз монтмориллонита завершается образованием гиббсита, то наиболее устойчивым продуктом гидролиза алюмосиликатов в условиях II подзоны можно считать гиббсит. В III и IV подзонах доминирует гидролиз гидрослюда и монтмориллонита, продуктом которого является гиббсит. Таким образом, гиббсит — главный продукт гидролиза в метаморфизованных подземных водах II–IV подзон.

На рис. 26 и 27 представлены диаграммы, линии которых соответствуют границам равновесия отдельных реакций и ограничивают поля устойчивости исходных минералов и продуктов гидролиза. На диаграммы нанесены точки, отражающие состояние системы дисперсные водоносные породы — загрязненные подземные воды I подзоны. Метаморфизованные воды относятся к карбонатному, хлоридному и сульфатному типам. На рис. 26 показаны фазовые диаграммы системы полевые шпаты—Mg-хлорит—загрязненные грунтовые воды. Диаграммы свидетельствуют о том, что



12	$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 3H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+$	-48,79	-5,30	-4,85	-4,19	-3,62	-3,13
13	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10H^+ \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4^0 + 5Mg^{2+}$ хлорит	-425,80	-60,16	-56,20	-50,42	-45,48	-41,19
14	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10H^+ \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O + 5Mg^{2+}$	-471,32	-69,18	-64,80	-58,41	-52,93	-48,19
15	$7Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10H^+ + H_4SiO_4^0 \rightarrow$ $6Mg_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 58H_2O + 34Mg^{2+}$	-3269,31	-500,87	-470,5	-426,15	-388,17	-355,28
16	$10K_{0,6}Mg_{0,25}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2 + 11H^+ + 89H_2O \rightarrow 23Al(OH)_3 +$ иллит $+ 35H_4SiO_4^0 + 6K^+ + 2,5Mg^{2+}$	+ 369,89	88,03	84,60	79,58	75,29	71,56
17	$20K_{0,6}Mg_{0,25}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2 + 22H^+ + 63H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 7Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 24H_4SiO_4^0 + 12K^+ + 5Mg^{2+}$	-307,23	-21,85	-19,00	-14,83	-11,26	-8,17
18	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 2H_4SiO_4^0$ каолинит	+45,42	-8,02	-8,44	-9,06	-9,59	-10,05
19	$3Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + H^+ + 29H_2O \rightarrow 7Al(OH)_3 +$ монтмориллонит $+ 11H_4SiO_4^0 + Na^+$	+ 168,67	31,47	29,90	27,61	25,65	23,96
20	$6Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 23H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 7Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 8H_4SiO_4^0 + 2Na^+$	+ 18,69	8,57	8,40	8,15	7,93	7,74
21	$6Ca_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 58H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 14Al(OH)_3 + 22H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	+ 304,19	65,83	63,00	58,87	55,34	52,28
22	$6Ca_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 23H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 7Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 8H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	-14,46	18,22	18,35	18,55	18,71	18,86
23	$6Mg_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 58H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 14Al(OH)_3 + 22H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	+288,71	65,38	62,70	58,78	55,43	52,53
24	$6Mg_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 23H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 7Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 8H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	-29,95	18,02	18,30	18,71	19,06	19,36

Примечания. 1. При составлении таблицы и расчетах ее данных использованы материалы В.П. Зверева [79]. 2. Тепловой эффект реакций для 298° К определен по энтальпии.

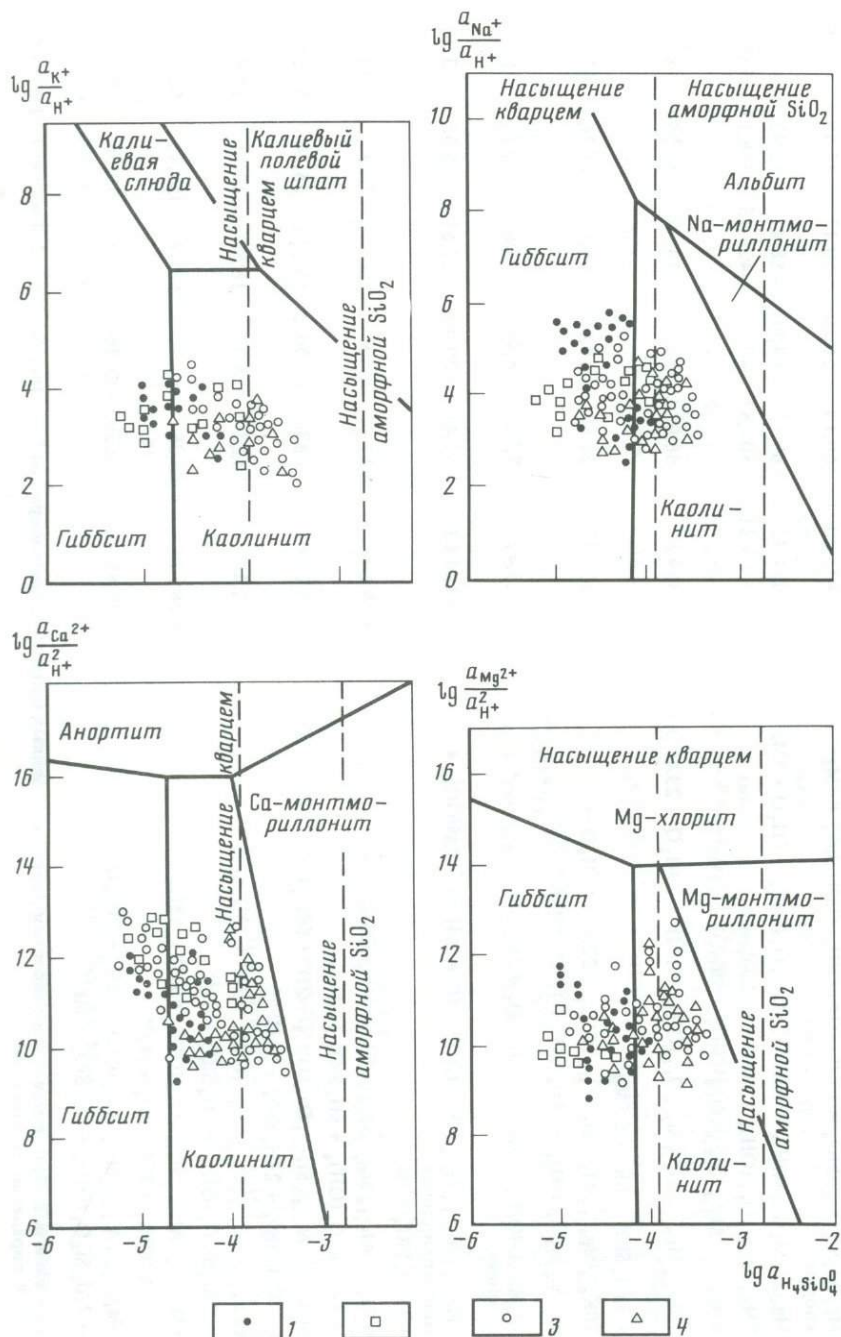


Рис. 26. Системы слюды—полевые шпаты—глинистые минералы—загрязненные грунтовые воды при 25 °С и давлении 0,1 МПа

Тип вод: 1 — хлоридный, 2, 3 — сульфатный, 4 — карбонатный; химический состав вод: 2 — сульфатный кальциевый, 3 — сульфатный натриево-кальциевый

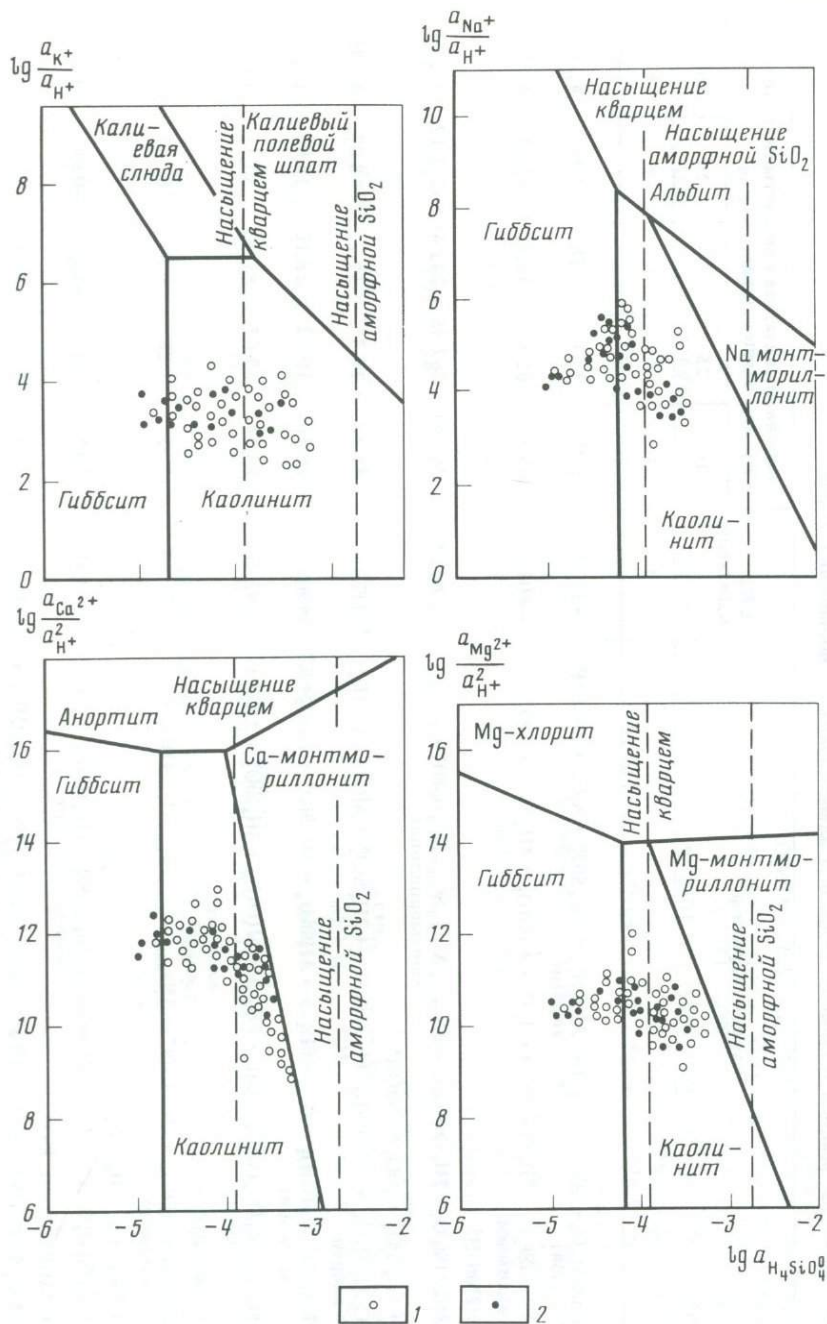


Рис. 27. Системы слюды—полевые шпаты—глинистые минералы—загрязненные пластовые воды хлоридного (1) и сульфатного (2) типов при 25 °С и давлении 0,1 МПа

Таблица 23

Основные параметры реакций щелочного гидролиза алюмосиликатов водоносных пород

№ п/п	Реакция гидролиза	$\Delta H$ , кДж/моль	Значения показателя константы гидролиза $pK_{\Gamma}$ при температурах, °C				
			10	25	50	75	100
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{OH}^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{AlO}_2^- + 2\text{NaOH}^0$ альбит гиббсит	+227,62	5,78	3,67	0,58	2,06	4,35
2	$2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{AlO}_2^- + 2\text{NaOH}^0$ анальцит	-404,08	-65,55	-61,80	-56,32	-51,63	-47,57
3	$8\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow 3\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2^+ + 5\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{AlO}_2^- + 7\text{NaOH}^0$ монтмориллонит	-1835,81	-284,40	-267,35	-242,45	-221,12	-202,65
4	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{AlO}_2^- + \text{Ca}(\text{OH})_2^0$ анортит	+12,07	18,48	18,37	18,21	18,07	17,95
5	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 2\text{AlO}_2^- + \text{K}^+$ мусковит	+90,07	20,16	19,32	18,10	17,05	16,14
6	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + \text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{AlO}_2^- + 5\text{Mg}(\text{OH})_2^0$ хлорит	+93,46	83,54	82,67	81,40	80,31	79,37
7	$6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{OH}^- + \text{Na}^+ \rightarrow 3\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 5\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ каолинит	-29,04	-1,55	-1,28	-0,89	-0,55	-0,26
8	$6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{OH}^- + \text{K}^+ \rightarrow 3\text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 5\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ монтмориллонит	-43,35	-2,15	-1,75	-1,16	-0,66	-0,22
9	$12\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow 6\text{Ca}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ монтмориллонит	-15,02	-4,25	-4,11	-3,91	-3,71	-3,56

10	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{AlO}_2^-$	+32,92	7,56	7,25	6,80	6,42	6,09
11	$12\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- + \text{Mg}^{2+} \rightarrow 6\text{Mg}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0$	-9,55	-4,13	-4,04	-3,91	-3,80	-3,70
12	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4^0 \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{AlO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O}$ альбит	-23,42	-10,98	-10,76	-10,44	-10,17	-9,93
13	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ анортит	+20,47	-11,17	-11,36	-11,64	-11,88	-12,08
14	$2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{OH}^- + 2\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ анальцит	+584,86	107,44	102,01	94,08	87,29	81,41
15	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 10\text{OH}^- + 5\text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0 \rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ хлорит	-87,34	-76,12	-75,31	-74,13	-73,12	-72,24
16	$3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4,8\text{OH}^- + 0,6\text{K}^+ + 0,25\text{Mg}^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow \text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2,5\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 3,7\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,4\text{H}_2\text{O}$	+26,71	-2,82	-3,07	-3,43	-3,74	-4,01
17	$6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{OH}^- + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 5\text{AlO}_2^- + 10\text{H}_2\text{O}$	+63,16	-6,94	-7,53	-8,39	-9,12	-9,76
18	$12\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 12\text{OH}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 10\text{AlO}_2^- + 20\text{H}_2\text{O}$	+159,50	-15,00	-16,48	-18,64	-20,49	-22,09
19	$12\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 12\text{OH}^- + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 10\text{AlO}_2^- + 20\text{H}_2\text{O}$	+175,37	-14,90	-16,53	-18,91	-20,95	-22,71
20	$3\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^- + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 6\text{AlO}_2^-$	+170,22	28,10	26,52	24,21	22,23	20,52
21	$6\text{Ca}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12\text{OH}^- + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 20\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 12\text{AlO}_2^-$	+425,93	74,67	70,71	64,93	59,98	55,69
22	$6\text{Mg}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 20\text{OH}^- + 4\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 19\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 12\text{AlO}_2^-$	+302,65	9,49	6,68	2,57	-0,95	-3,99
23	$6\text{Mg}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7,2\text{OH}^- + 2,4\text{K}^+ + 10,4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 4,8\text{AlO}_2^-$ иллит	-8,10	4,17	4,24	4,35	4,44	4,52

Примечания. 1. В расчетах данной таблицы использованы значения изменений изобарно-изотермического потенциала и энтальпии реагентов и продуктов реакций, взятые из работ [153, 186]. 2. Тепловой эффект реакций рассчитан для  $T = 298 \text{ K}$ .

кислый гидролиз рассматриваемых минералов завершается образованием каолинита и гиббсита. Грунтовые воды насыщены относительно кварца. Процессы гидролиза в грунтовых водах карбонатного типа в основном приводят к образованию каолинита. На рис. 26 точки гидрокарбонатных вод преимущественно располагаются в поле каолинита. Продуктами кислого гидролиза в метаморфизованных грунтовых водах сульфатного типа являются каолинит и гиббсит. В сульфатных кальциевых водах гидролиз идет с образованием главным образом гиббсита, в сульфатных кальциево-натриевых — каолинита. Здесь сказывается влияние рН вод. В метаморфизованных грунтовых водах хлоридного типа наиболее устойчивым продуктом кислого гидролиза алюмосиликатов является гиббсит.

Рисунок 27 показывает состояние системы полевые шпаты—Mg-хлорит—метаморфизованные пластовые воды I подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы. Кислый гидролиз алюмосиликатов в метаморфизованных пластовых водах так же, как и в грунтовых водах, завершается образованием каолинита и гиббсита, причем преимущественно каолинита. В пластовых водах хлоридного типа гидролиз в основном протекает в направлении образования каолинита. Метаморфизованные пластовые воды сульфатного типа характеризуются стабильностью как каолинита, так и гиббсита. Это означает, что в зависимости от рН загрязненных вод доминирует то или иное направление гидролиза. Таким образом, диаграммы рис. 26 и 27 подтверждают ранее сделанный вывод об основных направлениях кислого гидролиза алюмосиликатов в метаморфизованных подземных водах I подзоны. Что же касается применения изложенного метода анализа гидрогеохимических материалов II и III подзон, то это станет возможным после проведения экспериментальных исследований гидrolитических процессов при  $P > 0,1$  МПа.

В начале настоящего раздела мы подчеркивали, что метаморфизованные подземные воды отличаются развитием процессов щелочного гидролиза алюмосиликатов, когда главенствующую роль играют гидроксильные ионы. Указанные процессы протекают преимущественно в щелочных и сильнощелочных водах карбонатного типа. Термодинамический анализ процессов взаимодействия алюмосиликатов с гидроксильными ионами позволил нам выделить основные реакции щелочного гидролиза алюмосиликатов в метаморфизованных водах I и II подзон, где в основном наблюдается этот процесс (табл. 23). Материалы таблицы свидетельствуют о том, что доминирующими продуктами щелочного гидролиза являются монтмориллонит, гиббсит, натрово-кальциевые полевые шпаты, хлорит, иллит. Их образование зависит от рН среды, качественного состава и концентраций макрокатионов метаморфизованных вод и обменных катионов водоносных пород. Сопоставление тепловых эффектов реакций гидролиза и температурных условий I—II подзон показывает следующее. В условиях I подзоны приоритетны экзотермические реакции 2, 3, 7—9, 11, 12, 15, 23. Здесь щелочному гидролизу в основном подвержены каолинит и анальцим. В щелочных водах продуктами гидролиза являются монтмориллонит и гиббсит. В сильнощелочных водах гидролиз каолинита и монтмориллонита завершается образованием натрово-кальциевых полевых шпатов и хлорита.

В связи с тем, что формирование содовых вод сопровождается выделением тепла в результате разбавления в водоносном пласте содовых сточ-

ных вод [223], нами проведена оценка отмеченного теплового эффекта с точки зрения энергетического обеспечения сопряженного протекания эндотермических процессов щелочного гидролиза в I подзоне. Расчеты выполнены по методике К.П. Мищенко и Г.М. Полторацкого [145]. Интегральная теплота смешения (разбавления) сточных и природных вод ( $q$ ) численно равна изменению энтальпии ( $\Delta H_m^\circ$ ) этого процесса:

$$q = \Delta H_m^\circ = \sum_1^n (\Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}). \quad (7)$$

В уравнении (7)  $\sum_1^n \Delta H_{m_1}$ ,  $\sum_1^n \Delta H_{m_2}$  — изменение энтальпии сточных и метаморфизованных подземных вод при моляльности приоритетных электролитов, равной соответственно  $m_1$  и  $m_2$ ;  $n$  — число приоритетных электролитов, содержащихся в сточных и подземных водах. Результаты расчетов приведены в табл. 24. Данные таблицы показывают, что тепловой эффект разбавления содовых сточных вод природными водами составляет  $-0,12 \div -2,26$  кДж/моль. В то же время минимальный тепловой эффект эндотермической реакции щелочного гидролиза равен 12,07 кДж/моль. Отсюда следует, что интегральная теплота смешения сточных и природных вод не может стимулировать эндотермические реакции щелочного гидролиза алюмосиликатов. Однако содовые сточные воды обычно характеризуются повышенной температурой, и поступление их в водоносные горизонты сопровождается повышением температуры метаморфизованных вод. Так, метаморфизованные воды I подзоны имеют температуру до 35 °С. В связи с этим можно сказать, что в пределах температурной аномалии метаморфизованных вод протекание эндотермических реакций щелочного гидролиза реально за счет избыточного тепла сточных вод.

На рис. 28 показано состояние системы каолинит—метаморфизованные воды I подзоны. На рисунке видно, что каолинит гидролизуются с образованием монтмориллонита и гиббсита. Кроме того, типичным продуктом его гидролиза является хлорит. Наибольшее число точек, характеризующих химический состав метаморфизованных вод, обычно находится в поле хлорита и монтмориллонита, что указывает на их стабильность в условиях I подзоны. Учитывая, что в метаморфизованных подземных водах содового состава содержание магния не превышает 20 мг/л, следует отметить, что в образовании хлорита основную роль играет магний обменного комплекса водоносных пород. Рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализы образцов водоносных пород показывают преобладание в глинистой фракции монтмориллонита и хлорита (соответственно 25–67 и 17–36%) при низком содержании каолинита (4–9%). На рис. 29 приведены дифрактограммы рассматриваемых пород, находившихся в контакте с содовыми метаморфизованными водами. Они отражают рефлексы монтмориллонита, каолинита, гиббсита, иллита, хлорита. Иллит и гиббсит присутствуют в количествах 8–20 и 4–10%. Характерной особенностью пород является обогащенность аморфной кремнекислотой (0,7–4,1%).

Условия II и III подзон техногенеза благоприятны для протекания эндотермических реакций щелочного гидролиза 1, 4–6, 10, 13, 14, 16–22 (см.

Таблица 24

Интегральные теплоты смещения содовых сточных и природных подземных вод

Сточные воды				
химический состав	pH	электролиты	$m_1$	$\Delta H_{m_1}$ , кДж/моль
1	2	3	4	5
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}$	13,8	$\text{NaHCO}_3$	0,22	16,89
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,60	-26,10
		$\text{NaCl}$	0,05	5,12
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}$	12,2	$\text{NaHCO}_3$	0,08	17,72
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,26	-24,52
		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,01	-1,20
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}$	12,6	$\text{NaHCO}_3$	0,12	17,48
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,23	-24,26
		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,01	-1,20
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}$	10,5	$\text{NaHCO}_3$	0,06	17,84
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,20	-24,23
		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,01	-1,20
		$\text{NaCl}$	0,01	5,02
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}$	10,2	$\text{NaHCO}_3$	0,06	17,84
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,18	-24,14
		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,01	-1,20
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}^*$	-	$\text{NaHCO}_3$	0,20	17,03
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,34	-25,10
		$\text{NaCl}$	0,06	4,43
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}^*$	-	$\text{NaHCO}_3$	0,14	17,36
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,23	-24,60
		$\text{NaCl}$	0,09	4,40
$\text{HCO}_3 - \text{CO}_3 - \text{Na}^*$	-	$\text{NaHCO}_3$	0,20	17,03
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,34	-25,10
		$\text{NaCl}$	0,06	4,43

Примечания. 1. Прочерк означает отсутствие данных. 2. Термодимические данные, использованные в расчетах, взяты из сводки [201].

\* Приведены данные по смешению метаморфизованных вод из работы [223].

Метаморфизованные подземные воды					$\Delta H_{m_2}^{\circ}$ , кДж/моль,
химический состав	pH	электролиты	$m_2$	$\Delta H_{m_2}$ , кДж/моль	
6	7	8	9	10	11
HCO <sub>3</sub> -CO <sub>3</sub> -Na	13.2	NaHCO <sub>3</sub>	0.28	16.53	+0.36
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.50	-25.64	-0.46
		NaCl	0.04	5.10	0.02
					-0.12
HCO <sub>3</sub> -CO <sub>3</sub> -Na	11.6	NaHCO <sub>3</sub>	0.10	17.60	+0.12
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.23	-24.26	-0.26
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	-1.20	0.00
					-0.14
HCO <sub>3</sub> -CO <sub>3</sub> -Na	12.1	NaHCO <sub>3</sub>	0.05	17.90	-0.42
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.05	-23.53	-0.73
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	-1.20	0.00
					-1.15
HCO <sub>3</sub> -Na	7.8	NaHCO <sub>3</sub>	0.03	18.02	-0.18
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.00	-23.30	-0.93
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	-1.20	0.00
		NaCl	0.01	5.02	0.00
					-1.11
SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Na	7.8	NaHCO <sub>3</sub>	0.02	18.08	-0.24
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.00	-23.30	-0.84
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	-1.20	0.00
					-1.08
Cl-CO <sub>3</sub> -Na	-	NaHCO <sub>3</sub>	0.00	18.20	-1.17
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.06	-24.02	-1.08
		NaCl	0.03	4.44	-0.01
					-2.26
Cl-Na	-	NaHCO <sub>3</sub>	0.00	18.20	-0.84
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.00	-23.43	-1.17
		NaCl	0.94	3.85	0.55
					-1.46
Cl-Na	-	NaHCO <sub>3</sub>	0.00	18.20	-1.17
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.00	-23.43	-1.67
		NaCl	1.48	3.49	0.94
					-1.90

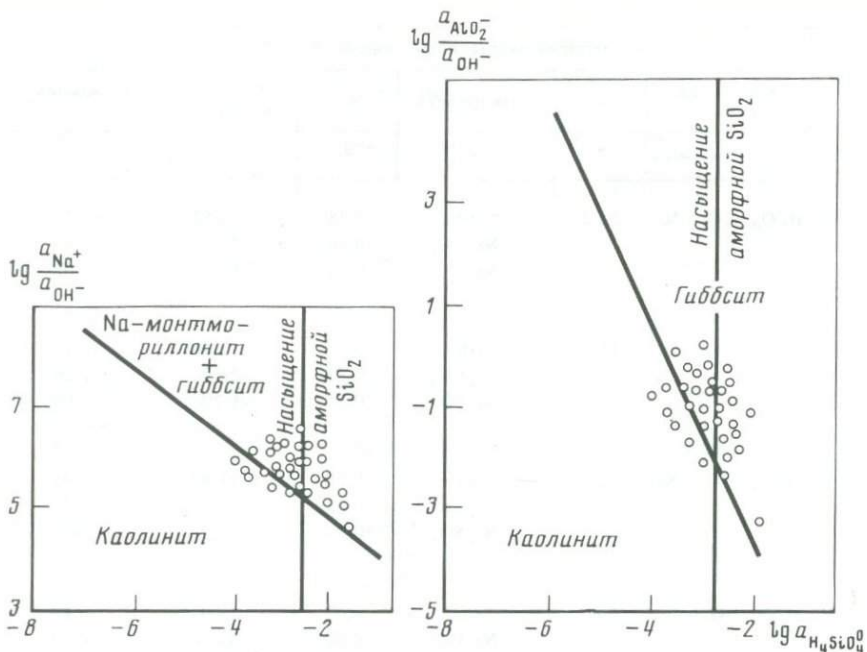
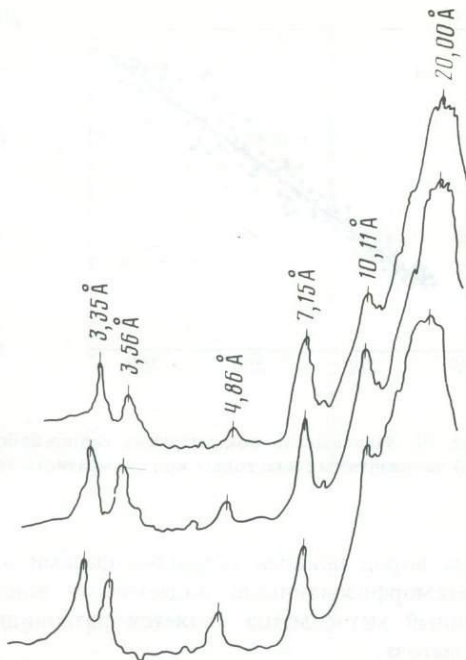


Рис. 28. Системы каолинит–загрязненные подземные воды карбонатного типа при  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 0,1$  МПа

табл. 23). Здесь щелочному гидролизу наиболее быстро подвергаются каолинит и монтмориллонит. В зависимости от щелочности среды, состава макрокатионов метаморфизованных вод и обменных катионов водоносных пород гидролиз каолинита приводит к образованию гиббсита как метастабильной фазы, монтмориллонита, хлорита, полевых шпатов и анальцима. Продуктами гидролиза монтмориллонита являются хлорит, иллит, полевые шпаты. В щелочных водах стабильны монтмориллонит и иллит, в сильнощелочных — хлорит, полевые шпаты и анальцим.

В метаморфизованных подземных водах гидролиз протекает более сложно, чем в природных, поскольку спектр загрязняющих компонентов более разнообразен и в подавляющем большинстве отличен по своей природе от компонентов природных вод. Среди загрязняющих компонентов присутствуют как катализаторы, так и ингибиторы гидролиза. Сложный химический состав метаморфизованных вод и образование новых твердых фаз обуславливают разнообразие механизмов и видов кинетики гидролиза. При  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  скорость гидролиза является функцией природы минерала, суммарной величины доступной для воды поверхности пород (активная пористость), pH и химического состава метаморфизованных вод. В связи с этим гидролиз может быть как одно-, так и многостадийным процессом. Образование новых твердых фаз на границе раздела минерал–вода приводит к формированию буферного слоя, состоящего как из метастабильных, так и стабильных соединений. Если продукты гидролиза плотно отделяют исходный минерал от жидкой фазы, скорость его гидролиза лимити-

Рис. 29. Дифрактограммы глинистой фракции песков, находившихся в контакте с метаморфизованными грунтовыми водами карбонатного типа



тируется диффузией компонентов через буферный слой (диффузионная кинетика). Если образование новых твердых фаз происходит локально по достижении концентрации насыщения каким-либо компонентом, преобладает химическая кинетика.

При гидролизе таких сложных по своему строению минералов, как монтмориллониты, иллит, наблюдается многостадийность процесса, когда на разных стадиях доминирует тот или иной вид кинетики гидролиза. Отсюда следует, что разработка моделей геохимической миграции в метаморфизованных водах, ослож-

ненной гидролизом силикатов и алюмосиликатов, должна опираться на экспериментальные исследования кинетики рассматриваемого процесса. Полученные значения констант скорости гидролиза позволят количественно обосновать роль гидролиза силикатов и алюмосиликатов отдельных классов в техногенно-геохимическом массообмене.

В целом следует отметить, что в загрязненных водоносных пластах преобладают процессы с участием водородных ионов. Загрязнение водоносных горизонтов, приуроченных к карбонатным и сульфатным породам, сопровождается процессами их кислотного выщелачивания. В водном потоке образуются две зоны. В первой концентрации гидрокарбонат- и сульфат-ионов контролируются рН вод. Во второй, существенно большей по размерам зоне содержания указанных компонентов определяются гидродинамическими факторами. Здесь наблюдается их прямая зависимость от минерализации вод. В качестве примера на рис. 30 приведены графики, характеризующие наличие таких зон при загрязнении известняков среднего карбона сточными водами сульфатного типа. Первая зона сформировалась в непосредственной близости от источника поступления сточных вод.

**Техногенный метасоматоз.** Рассматриваемый процесс наблюдается в загрязненных грунтовых водах карбонатного типа и карстовых водах I подзоны, в водоносных горизонтах II и III подзон, сложенных карбонатными, карбонатно-терригенными и терригенно-карбонатными отложениями. Исходя из понятия "природный метасоматоз", данного академиком Д.С. Коржинским [109], мы определяем техногенный метасоматоз как необратимый химический процесс локального замещения минералов гор-

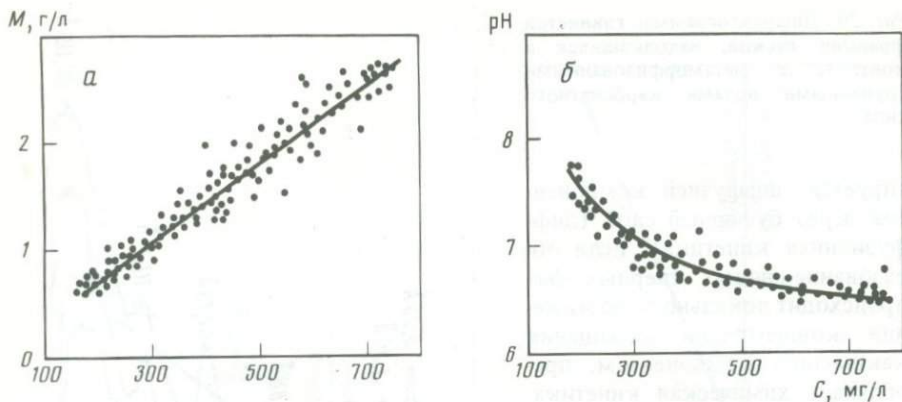


Рис. 30. Зависимость концентрации гидрокарбонат-ионов от минерализации (а) и рН (б) загрязненных пластовых вод сульфатного типа

ных пород новыми твердыми фазами в результате их взаимодействия с метаморфизованными подземными водами. Отсюда следует, что техногенный метасоматоз является разновидностью инфильтрационного метасоматоза.

В табл. 25 приведены основные реакции техногенного метасоматоза и их параметры, рассчитанные нами по уравнению (6) и изобары реакции. Данные таблицы показывают, что подавляющее большинство реакций техногенного метасоматоза экзотермично и для их протекания благоприятны условия I подзоны и верхней части II подзоны. Эндотермические реакции характерны для II и III подзон. Анализ гидрогеохимических материалов с позиций химической термодинамики необратимых процессов с учетом пределов колебаний концентраций ингредиентов в метаморфизованных водах показывает, что в условиях зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы доминируют метасоматические реакции замещения анионов кристаллической решетки минералов пород анионами метаморфизованных вод. При этом наибольшее распространение получил техногенный метасоматоз флюорита и гипса по карбонатным минералам. Реакции техногенного метасоматоза наблюдаются при загрязнении природных подземных вод сточными водами производства удобрений, рудообогатения, переработки нефти и газа.

На рис. 31 изображен гидрохимический профиль ореола загрязнения пластовых вод известняков среднего карбона сточными водами производства удобрений, содержащими фтор. Он отражает состояние системы известняки—флюорит—метаморфизованные подземные воды. Показателем образования флюорита в результате метасоматической реакции является величина индекса неравновесности  $J$  (по Т. Пачесу), который равен логарифму отношения квотанта реакции  $Q$  и термодинамической константы ее равновесия  $K_M$ :

$$J = \lg(Q/K_M).$$

Таблица 25

Основные параметры реакций техногенного метасоматоза

Реакция метасоматоза	$\Delta H$ , кДж/моль	Значения показателя константы метасоматоза при температурах, °С					
		10	25	50	75	100	200
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$	-26,70	-6,83	-6,58	-6,22	-5,91	-5,64	-4,85
$\text{CaCO}_3 + 2\text{F}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{HCO}_3^-$	-45,57	-13,44	-13,02	-12,40	-11,87	-11,41	-10,06
$\text{CaCO}_3 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$	-23,53	-8,66	-8,44	-8,12	-7,85	-7,72	-7,02
$3\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	72,03	13,82	13,15	12,17	11,33	10,61	8,48
$\text{CaCO}_3 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$	-36,83	-5,37	-5,03	-4,53	-4,10	-3,73	-2,64
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$	-72,71	-10,50	-9,83	-8,84	-8,00	-7,27	-5,12
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{F}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$	-91,58	-17,12	-16,27	-15,03	-13,97	-13,05	-10,34
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$	-72,03	-12,79	-12,12	-11,14	-10,30	-9,57	-7,44
$3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{HCO}_3^- + 3\text{Mg}^{2+}$	-66,00	4,01	3,40	2,50	1,73	-1,07	-3,02
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-18,87	-6,61	-6,44	-6,18	-5,96	-5,77	-5,21
$\text{CaSO}_4 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	-36,17	-7,07	-6,73	-6,24	-5,82	-5,45	-4,38

Примечания. 1. При расчетах были использованы величины изменений изобарно-изотермического потенциала и энтальпии реакций из работы [186]. 2. Тепловой эффект реакций соответствует  $T = 298 \text{ K}$ .

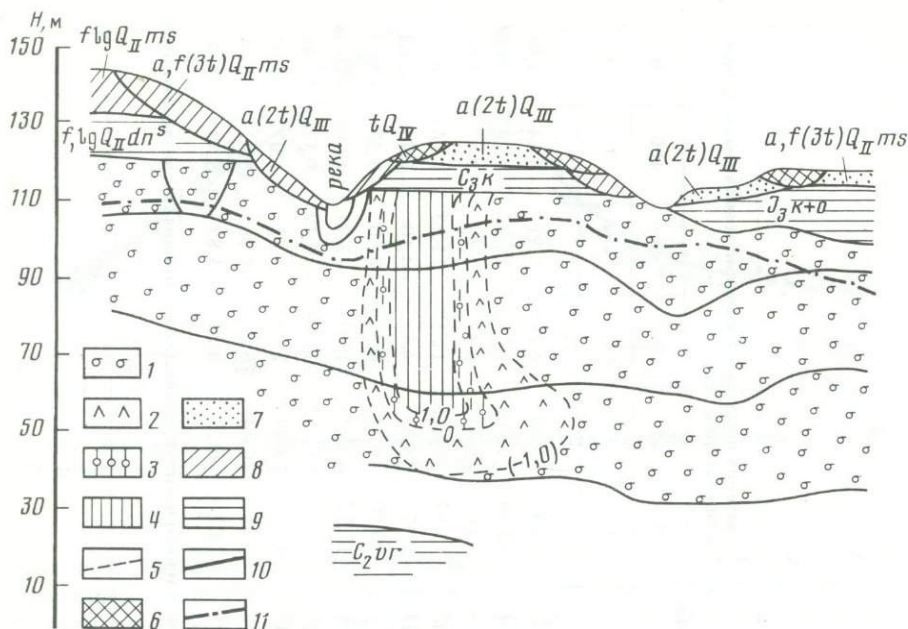
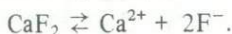


Рис. 31. Геохимический профиль ореола загрязнения пластовых вод известняков среднего карбона инфильтрующимися сточными водами химической промышленности. Техногенный метасоматоз флюорита по кальциту

Значения индекса неравновесности метасоматической реакции: 1)  $< -0,1$ ; 2)  $0 \div -1,0$ ; 3)  $0 \div +1,0$ ; 4)  $> +1,0$ ; 5 – изолинии индекса неравновесности породы; 6 – техногенные отложения, 7 – пески, 8 – суглинки, 9 – глины; 10 – стратиграфические границы; 11 – положение уровня пластовых вод

Квотант реакции, как известно, равен отношению активностей продуктов реакции к активности исходных реагентов. При  $J = 0$  существует динамическое равновесие, при  $J > 0$  – пересыщение по отношению к метасоматиту и при  $J < 0$  реакция не происходит. На рис. 31 показаны изолинии значений  $J$ . Они свидетельствуют об образовании в водоносном горизонте зоны метасоматоза флюорита по известнякам, где величины  $J \geq 0$ . Для природных вод известняков среднего карбона данного региона значения  $J$  отрицательны, т.е. реакция не протекает. Сопоставление рис. 16, 2 и 31 свидетельствует о том, что зона техногенного метасоматоза совпадает с зоной повышенных концентраций фтора в метаморфизованных водах. Образование флюорита в результате метасоматической реакции подтверждают рисунки 32 и 33. На рис. 32 изображены изолинии индекса неравновесности реакции



На рис. 32 отчетливо видна зона образования  $\text{CaF}_2$ , где  $J \geq 0$ . На рис. 33 точки, соответствующие зоне метасоматоза, лежат на равновесной прямой, характеризующей сосуществование карбонатов и флюорита.

Как показали исследования Л. Амиса [248], Е.В. Добровольского и

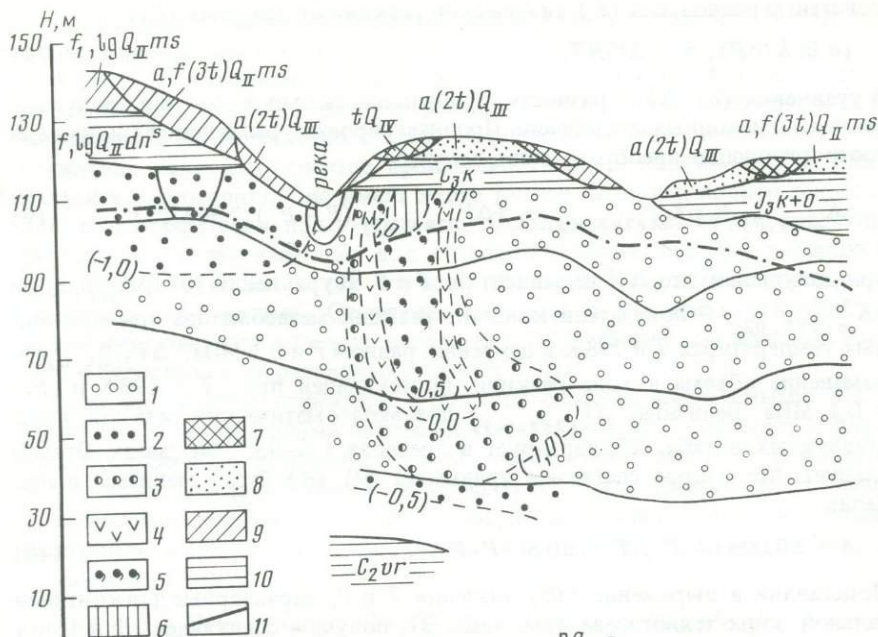
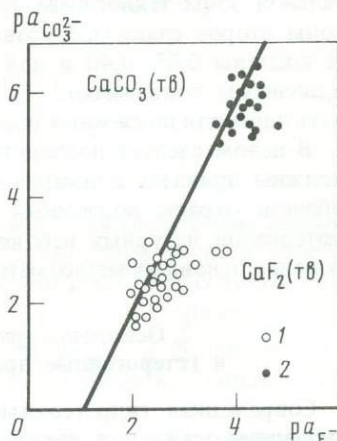


Рис. 32. Геохимический профиль ореола загрязнения пластовых вод известняков среднего карбона инфильтрующимися сточными водами химической промышленности

Значения индекса неравновесности системы флюорит-вода: 1)  $< -0,5$ ; 2)  $-1,0 \div -0,5$ ; 3)  $0 \div -1,0$ ; 4)  $0 \div +0,5$ ; 5)  $+0,5 \div +1,0$ ; 6)  $> +1,0$ ; остальные обозначения см. рис. 31

Рис. 33. Системы кальцит-флюорит-загрязненные грунтовые воды карбонатного (1) и пластовые воды сульфатного (2) типов



В.И. Лялько [69], скорость метасоматического замещения анионов пород анионами жидкой фазы зависит от рН и химического состава данного раствора, его температуры, скорости потока, величины поверхности, контактирующей с раствором. К перечисленным факторам следует еще добавить и пластовое давление. Влияние температуры на константу равновесия метасоматических реакций можно проследить по данным табл. 25. Они показывают, что с ростом температуры интенсивность экзотермических реакций снижается, а эндотермических — увеличивается. Экспериментальные исследования зависимости интенсивности техногенного метасоматоза от величины пластового давления пока отсутствуют. Однако предварительная оценка возможна на основе известного уравнения зависимости

константы равновесия ( $K$ ) химической реакции от давления ( $P$ ):

$$(\partial \ln K / \partial P)_T = -\Delta V / RT. \quad (8)$$

В уравнении (8)  $\Delta V$  — разность парциальных мольных объемов продуктов реакции и исходных соединений. Проинтегрировав уравнение (8) и проведя соответствующие преобразования, получим

$$rK_{M(T,P)} = rK_{M(298, 0,1)}^{\circ} + (\Delta V_{(298, 0,1)} / 2,303RT) (P - P^{\circ}) \quad (9)$$

при допущении, что  $\Delta V$  не зависит от  $T$  и  $P$ . В уравнении (9)  $rK_{M(T,P)}$  и  $rK_{M(298, 0,1)}^{\circ}$  — показатели констант реакций метасоматоза при абсолютных температурах  $T$  и 298 К и давлении, равном  $P$  и 0,1 МПа,  $\Delta V_{(298, 0,1)}$  — изменение объема в ходе реакции, протекающей при  $T = 298$  К и  $P = 0,1$  МПа. Величина  $\Delta V_{(298, 0,1)}$  для метасоматических реакций, представленных в табл. 25, варьирует в пределах 1,6–93,7 см<sup>3</sup>/моль. Отсюда следует, что второе слагаемое уравнения (9) (4) будет меняться в пределах

$$A = \pm 0,008 (P - P^{\circ}) / T \div \pm 0,50 (P - P^{\circ}) / T. \quad (10)$$

Подставляя в выражение (10) значения  $T$  и  $P$ , характерные для континентальной зоны техногенеза (см. табл. 3), получим следующее. Для I подзоны второе слагаемое уравнения (9) варьирует в пределах 0–0,05, для II подзоны 0,05–0,40 и для III подзоны 0,40–1,18. Приведенные цифры однозначно показывают, что влияние пластового давления следует учитывать лишь для подземных вод нижней части II и всей III подзоны.

В целом следует подчеркнуть, что процессы техногенного метасоматоза должны привлечь внимание гидрогеологов и геохимиков, работающих в области охраны подземных вод от загрязнения. Наряду с накоплением материалов натуральных наблюдений необходимы экспериментальные исследования основных метасоматических реакций.

## 2. Осаждение—растворение техногенных осадков и гетерогенные процессы окисления—восстановления

Современная гидрогеохимия придает большое значение гетерогенным процессам осаждения—растворения и окисления—восстановления как процессам дифференциации ингредиентов в водоносном пласте. Их роль в техногенной метаморфизации подземных вод исключительно велика [173, 215]. Процессы осаждения, протекающие без изменения валентного состояния ингредиентов, и гетерогенные окислительно-восстановительные реакции дают наиболее широкий спектр техногенных осадков.

**Осаждение—растворение техногенных осадков без изменения валентного состояния ингредиентов.** Особенности протекания рассматриваемых процессов в метаморфизованных подземных водах I подзоны, качественный состав техногенных осадков и условия их стабильности нами впервые были рассмотрены в ранее опубликованных работах [212, 213, 217]. Наши последующие работы в этой области позволили расширить представления о спектре современных техногенных осадков и показать значимость процес-

сов осаднения в техногенной метаморфизации подземных вод II и III подзон континентального техногенеза.

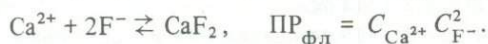
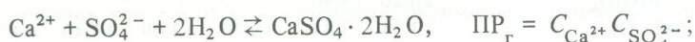
В табл. 26 приведены данные, характеризующие качественный состав и растворимость наиболее распространенных техногенных осадков в метаморфизованных подземных водах. Материалы таблицы показывают, что осаднение макрокомпонентов происходит главным образом в виде гипса, кальцита и флюорита. Оно имеет место только на стадии полной техногенной метаморфизации подземных вод. Осаднение гипса наблюдается при формировании загрязненных вод сульфатного типа. В водах хлоридного типа гипс образуется в тех случаях, когда поступающие сточные воды обогащены сульфатами. Осаднение кальцита и флюорита отмечается в метаморфизованных содовых водах. Рис. 33 отражает соосаднение кальцита и флюорита в загрязненных содовых водах.

Если водоносные горизонты I подзоны сложены дисперсными, а II и III подзон — терригенными породами, образование гипса, кальцита и флюорита сопряжено с ионным обменом. Такая сопряженность проявляется в условиях, когда в обменном комплексе пород преобладает кальций, а метаморфизованные воды имеют натриевый состав. Тогда образование указанных выше техногенных осадков протекает следующим образом.

Ионный обмен:



Осаднение:



В приведенных уравнениях Ca (о.к.) и Na (о.к.) — соответственно кальций и натрий обменного комплекса пород;  $K_c$  — константа ионного обмена;  $\text{PP}_\Gamma$ ,  $\text{PP}_\text{К}$  и  $\text{PP}_{\text{Фл}}$  — произведения растворимости техногенных гипса, кальцита и флюорита;  $C_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $C_{\text{Na}^+}$ ,  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ ,  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $C_{\text{F}^-}$  — концентрации свободных ионов кальция, натрия, сульфат-, карбонат- и фторид-ионов в метаморфизованных водах;  $G_{\text{Ca}^{2+}}$  и  $G_{\text{Na}^+}$  — содержания обменных кальция и натрия.

В условиях равновесия концентрация кальция в метаморфизованных водах будет контролироваться величиной произведения растворимости соответствующего техногенного осадка. В связи с этим уравнение для  $K_c$  будет иметь следующий вид.

Осаднение гипса:

$$K_c^r = \text{PP}_\Gamma G_{\text{Na}^+}^2 / C_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{SO}_4^{2-}} - G_{\text{Ca}^{2+}};$$

Осаднение кальцита:

$$K_c^{\text{К}} = \text{PP}_\text{К} G_{\text{Na}^+}^2 / C_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{CO}_3^{2-}} - G_{\text{Ca}^{2+}};$$

Осаднение флюорита:

$$K_c^{\text{Фл}} = \text{PP}_{\text{Фл}} G_{\text{Na}^+}^2 / C_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{F}^-}^2 - G_{\text{Ca}^{2+}}.$$

Таблица 26

Качественный состав техногенных осадков и их растворимость при различных температурах

Отрасль промышленности	Техногенный осадок	рПА техногенных осадков при температурах, °С					
		10	25	50	100	150	200
1	2	3	4	5	6	7	8
Химическая, горно-обогатительная, нефтегазоперерабатывающая, глиноземная	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,45	4,43	4,72	5,50	6,56	7,85
	$\text{CaCO}_3$	8,18	8,36	8,65	9,33	10,28	11,37
	$\text{CaF}_2$		11,09	10,92	10,87	11,15	11,79
Химическая, горнообогатительная, нефтеперерабатывающая, машиностроительная	$\text{PbSO}_4$	7,82	7,76	7,66	7,85	8,40	10,36
	$\text{PbCl}_2$	4,93	4,77	4,51	4,39	4,61	5,08
	$\text{PbClF}$	8,94	8,55				
	$\text{PbCl}_{(2-n)}(\text{OH})_n$		14,00–				
			20,04				
	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_{(1-0,5n)}(\text{OH})_n$		15,80–				
			16,82				
	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	20,20	19,96				
	$\text{PbCO}_3$	13,34	13,44	13,20	13,09	13,40	14,00
			35,39				
Химическая, горно-обогатительная, металлургическая, машиностроительная	$\text{CuCl}_{(2-n)}(\text{OH})_n$		14,04–				
			19,94				
	$\text{Cu}(\text{SO}_4)_{(1-0,5n)}(\text{OH})_n$		11,39–				
			19,26				
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	19,12	18,80				
	$\text{CuCO}_3$	9,76	9,63				
	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$		35,12				
	$\text{ZnCl}_{(2-n)}(\text{OH})_n$		12,60–				
			17,95				
	$\text{Zn}(\text{SO}_4)_{(1-0,5n)}(\text{OH})_n$		14,44–				
			19,71				
		17,37	17,15				
		10,89	10,28	10,56	11,20	11,99	12,88
			26,97				
Горно-обогатительная, металлургическая, металлообрабатывающая, машиностроительная, химическая	$\text{NiCl}_{(2-n)}(\text{OH})_n$		10,42–				
			16,49				
	$\text{Ni}(\text{SO}_4)_{(1-0,5n)}(\text{OH})_n$		6,89–				
			14,85				
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	17,32	17,19				
		8,07	7,75	7,51	8,75	10,03	11,33
			25,51				

Таблица 26 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Химическая, горнообога- тельная, неф- техимическая, нефтеперераба- тывающая, ме- таллургическая	MnO <sub>2</sub>	(см. табл. 30)					
	Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	28,72					
Металлургиче- ская, химиче- ская, металло- обрабатываю- щая, машино- строительная, горнообога- тельная	Fe(OH) <sub>3</sub>	37,50					
Химическая, глиноземно- алюминиевая	Al(OH) <sub>3</sub>	34,97	33,80	32,85	31,68	31,23	31,24

Примечания. 1. При составлении таблицы использованы материалы Г.Б. Наумова и др. [153], Ф.И. Тютюновой и др. [217] и результаты новых исследований автора. 2. Прочерк означает отсутствие данных. 3. Значения рПА гидроокисей тяжелых металлов при  $t = 10^\circ\text{C}$  — результаты экспериментальных исследований автора.

Нами установлено, что соосаждение кальцита и флюорита в содовых водах сопряжено с обменом кальция мелкозернистых песков и супесей на натрий метаморфизованных вод. Условия такого равновесия описываются следующим уравнением:

$$K_c^{\text{К}} \text{ПР}_{\text{Фл}} / K_c^{\text{Фл}} \text{ПР}_{\text{К}} = C_{\text{F}}^2 / C_{\text{CO}_3^2}$$

Оно получено делением уравнения константы ионного обмена, осложненного осаждением кальцита, на таковую при осаждении флюорита. Для метаморфизованных содовых вод с  $\mu = 0,1$ , находившихся в контакте с супесчаными породами, при  $t = 25^\circ\text{C}$ , когда  $\lg \text{ПР}_{\text{К}} = -7,648$  и  $\lg \text{ПР}_{\text{Фл}} = -10,572$ ,  $K_c^{\text{К}} / K_c^{\text{Фл}} = 0,3$ . Таким образом, в процессе формирования загрязненных содовых вод кальций выводится из жидкой фазы и обменного комплекса пород.

Осаждение тяжелых металлов происходит как на стадии полной, так и частичной метаморфизации подземных вод. На стадии частичной техногенной метаморфизации тяжелые металлы преимущественно осаждаются в виде гидроокисей и окисей. На стадии полной метаморфизации в зависимости от рН вод и содержания соответствующих анионов-лигандов они образуют кислые и основные соли, гидроокиси и окиси. При этом следует подчеркнуть, что осаждение железа и алюминия происходит в виде гидроокисей с последующей их кристаллизацией. В качестве примера на рис. 34, а, показано осаждение свинца в виде гидроокиси на стадии частичной и полной

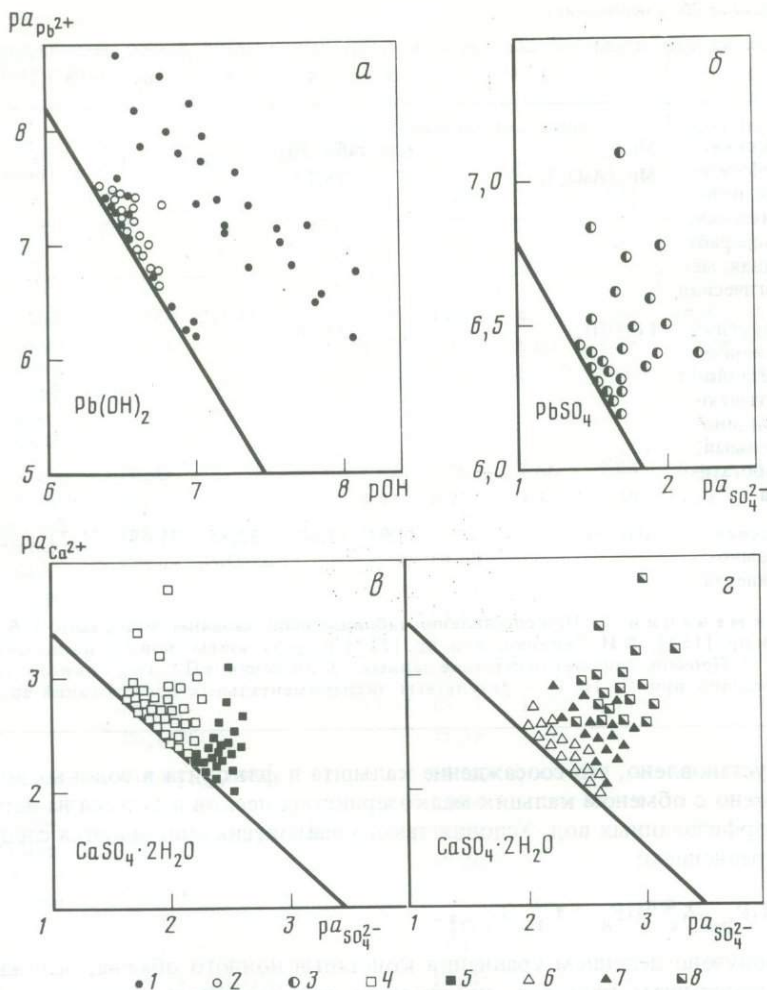


Рис. 34. Системы техногенные осадки—загрязненные грунтовые воды

*a* — гидроксид свинца; *б* — англезит; *в*, *г* — гипс; химический состав вод: 1 — сульфатный кальциевый, 2 — гидрокарбонатный кальциевый, 3 — сульфатно-хлоридный натриевый, 4 — сульфатный аммонийно-натриевый, 5 — сульфатно-хлоридный натриевый, 6 — сульфатный кальциевый, 7 — сульфатный натриево-кальциевый, 8 — гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый

техногенной метаморфизации грунтовых вод, проходящей в направлении  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4$ . Рисунок 34,б отражает осаждение англезита в полностью метаморфизованных грунтовых водах сульфатного типа с рН 5–6.

Как показали наши исследования, качественный состав осадков тяжелых металлов существенно зависит от рН метаморфизованных вод. Осаждение тяжелых металлов в виде солей с анионами сильных и слабых кислот протекает в интервале рН 5–7. Основные хлориды осаждаются при рН 5,3–7,0, а основные сульфаты — при рН 5,4–7,1. Осаждение гидроксидов желе-

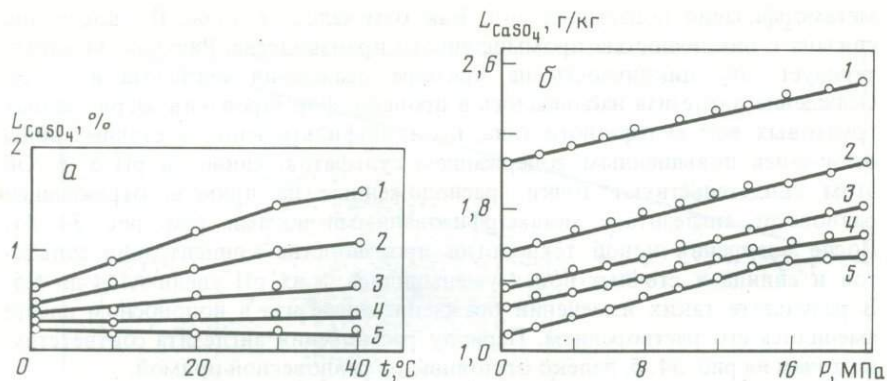


Рис. 35. Зависимость растворимости гипса от температуры (а) и пластового давления (б)

а: пластовое давление, МПа: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 0,1; б: 1 – дистиллированная вода; концентрация  $CaCl_2$  в растворе, %: 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5; 5 – 1,0

за отмечается при  $pH > 3$ , гидроокисей остальных тяжелых металлов – при  $pH > 7-8,7$ .

Помимо указанных выше факторов, осаждение–растворение техногенных осадков зависит от температуры вод и пластового давления. Роль температуры видна по данным табл. 26, из которых следует, что с ростом температуры вод растворимость техногенных осадков увеличивается. Влияние пластового давления на осаждение–растворение техногенных осадков изучено слабо. На рис. 35 представлены данные экспериментальных исследований В.И. Манихина [131], Ю.В. Антипина и О.В. Пешкина [6] по растворимости гипса при различных температурах и давлениях. Графики показывают, что с увеличением давления растворимость гипса возрастает. Натурные наблюдения подтверждают, что при снижении пластового давления в процессе нефтедобычи происходит осаждение техногенного гипса в водоносных пластах.

Как и в случае техногенного метасоматоза, здесь также необходима оценка роли пластового давления. Такая оценка возможна по уравнению (9), если заменить в нем  $K_m$  на произведение активности ПА. Величины  $\Delta V_{298, 0,1}$  для реакций образования техногенных осадков, представленных в табл. 26, варьируют в пределах 31,8–125,5  $\text{см}^3/\text{моль}$ . В связи с этим второе слагаемое уравнения (9) будет иметь следующий вид:

$$A = \pm 0,17(P - P^0)/T \pm 0,66(P - P^0)/T. \quad (11)$$

Из выражения (11) следует, что изменение ПА техногенных осадков в I подзоне будет происходить в интервале ПА  $\pm (0 \div 0,07)$ , во II подзоне – ПА  $\pm (0,07 \div 0,50)$  и в III подзоне – ПА  $\pm (0,50 \div 1,26)$ . Таким образом, роль пластового давления весьма существенна в нижней части II и в III подзонах.

Анализ результатов многолетних натурных наблюдений свидетельствует о существовании определенной цикличности осаждения и растворения техногенных осадков, обусловленной цикличностью в техногенной

метаморфизации подземных вод. Как отмечалось в главе II, последняя связана с цикличностью промышленного производства. Рисунок 34 характеризует эту цикличность на примере осаждения англезита и гипса. Осаждение англезита наблюдалось в процессе формирования загрязненных грунтовых вод сульфатного типа, когда инфильтрующиеся сточные воды отличались повышенным содержанием сульфатов, свинца и pH 5–6. Об этом свидетельствуют точки, расположенные на прямой, отражающей равновесие англезита с метаморфизованными водами (см. рис. 34, б). После внедрения новой технологии производства концентрации сульфатов и свинца в сточных водах уменьшились, а их pH увеличился до 6,5. В результате таких изменений осаждение англезита в водоносном пласте сменилось его растворением. Периоду растворения англезита соответствуют точки на рис. 34, б, далеко отстоящие от равновесной прямой.

Рисунок 34 показывает осаждение–растворение техногенного гипса в грунтовых водах, загрязняемых сточными водами рудообогатения.

В первый период работы предприятия, когда применялась цианидная технология флотации руд, а сточные воды имели pH 4–6 и высокие концентрации сульфатов и кальция, формирование сульфатных кальциевых вод в загрязненном водоносном горизонте сопровождалось образованием техногенного гипса. На рис. 34 этому периоду соответствуют точки, лежащие на равновесной прямой. Замена указанной выше технологии флотации руд на бесцианидную привела к существенному уменьшению содержания сульфатов и кальция в сточных водах. Инфильтрация стоков сульфатного натриево-кальциевого состава сопровождалась трансформацией сульфатных кальциевых метаморфизованных грунтовых вод в сульфатные натриево-кальциевые. При формировании сульфатных натриево-кальциевых вод происходило растворение ранее образовавшегося техногенного гипса. Периоду растворения гипса на рис. 34 соответствуют точки, находящиеся вне равновесной прямой. Таким образом, изменение техногенно-геохимических условий влечет за собой изменение приоритетности процессов осаждения–растворения в техногенной метаморфизации подземных вод. Цикличность подобных изменений необходимо учитывать при прогнозе загрязнения подземных вод.

**Осаждение–растворение техногенных осадков с изменением валентного состояния ингредиентов.** Большую роль в техногенной метаморфизации подземных вод играют гетерогенные окислительно-восстановительные процессы, что обусловлено широким диапазоном вариаций pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh). На рис. 36 в координатах Eh–pH показаны физико-химические условия формирования метаморфизованных вод и проведено их сопоставление с таковыми природных вод в целом и природных подземных вод в частности. Контуров условий формирования природных поверхностных и подземных вод даны по Л.Г. Баас-Бекингу и др. [13], природных подземных вод – по Е.В. Пиннекеру [162, с. 61]. На рис. 36 видно, что точки, соответствующие метаморфизованным подземным водам, выходят за пределы дифференциального и интегрального контуров природных вод. Сопоставление контуров условий формирования природных и метаморфизованных подземных вод свидетельствует об аномальности последних. Многолетние натурные исследования автора и обобщение опубликованных материалов позволили уста-

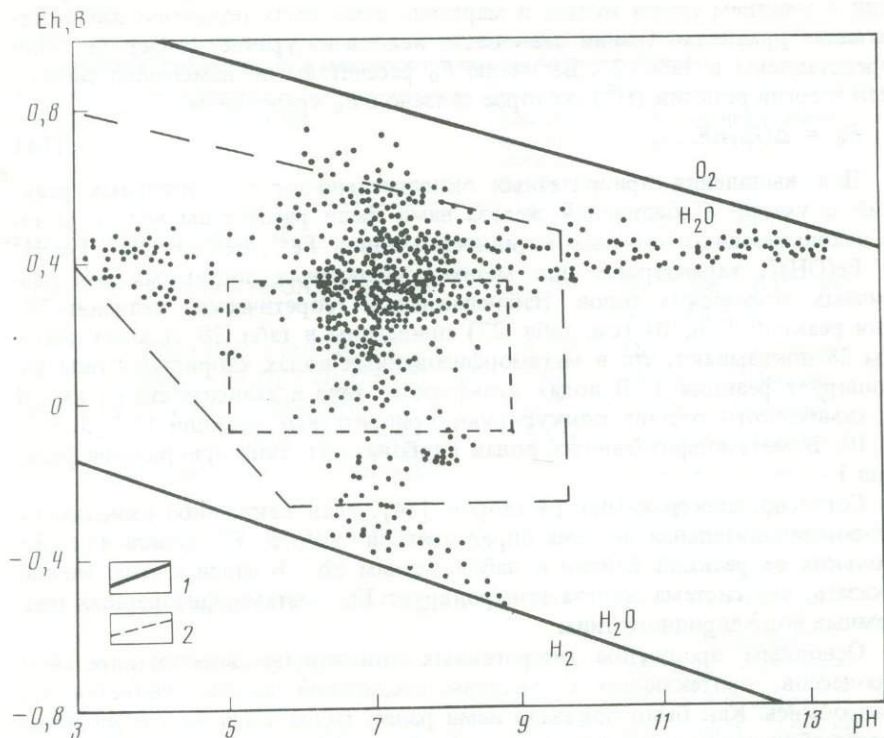


Рис. 36. Физико-химические условия формирования загрязненных подземных вод  
 Границы физико-химических условий: 1 — природных поверхностных и подземных вод; 2 — природных подземных вод

новить современные пределы изменений pH и Eh загрязненных подземных вод. Они соответствуют pH 1–13,6 и Eh = -0,56 ÷ +0,78 В. Столь широкие интервалы обусловлены наличием разнообразных окислительно-восстановительных систем элементов с переменной валентностью, органических и металлоорганических соединений. Гетерогенные процессы наиболее характерны для окислительно-восстановительных систем железа и марганца. В связи с низким содержанием растворенного кислорода в метаморфизованных подземных водах преобладают процессы окисления—восстановления соединений железа и марганца, протекающие с переносом электрона. Равновесное состояние таких процессов описывается уравнением Нернста

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{Ox}/a_{red}), \quad (12)$$

где  $E_0$  — стандартный потенциал элемента;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея;  $a_{Ox}, a_{red}$  — активности окисленных и восстановленных форм элемента; остальные обозначения прежние. Уравнение Нернста описывает положение границы равновесия обратимой окислительно-восстановительной реакции в координатах Eh — lg ( $a_{Ox}/a_{red}$ ).

Для основных гетерогенных окислительно-восстановительных реакций с участием ионов железа и марганца нами были получены соответствующие уравнения границ равновесия исходя из уравнения Нернста. Они представлены в табл. 27. Величины  $E_0$  рассчитаны по изменению свободной энергии реакции ( $G^\circ$ ), которое связано с  $E_0$  уравнением

$$E_0 = \Delta G_p^\circ / nF. \quad (13)$$

Для выявления приоритетных окислительно-восстановительных реакций с участием соединений железа нами были рассчитаны величины Eh с использованием значения активностей ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $FeOH^+$ ,  $FeOH^{2+}$  и  $Fe(OH)_2^+$ , характерных для метаморфизованных подземных вод различных химических типов. Наблюдаемые и теоретические величины Eh для реакций 1–6, 10 (см. табл. 27) приведены в табл. 28. Данные таблицы 28 показывают, что в метаморфизованных водах хлоридного типа доминирует реакция 1. В водах сульфатного типа в зависимости от их pH и химического состава конкурируют приоритетные реакции 1, 2, 3, 5, 6 и 10. В метаморфизованных водах карбонатного типа приоритетна реакция 1.

Согласно электрохимии растворов [84], если какая-либо окислительно-восстановительная система определяет Eh вод, то Eh одной или нескольких ее реакций близки к наблюдаемым Eh. В связи с этим можно сказать, что система железа контролирует Eh метаморфизованных подземных вод хлоридного типа.

Основным продуктом гетерогенных окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием соединений железа, является его гидроокись. Как было показано нами ранее, гидроокись железа является метастабильным осадком в метаморфизованных подземных водах I подзоны. В условиях, близких к термодинамическому равновесию, происходит кристаллизация  $Fe(OH)_3$ , в результате которой сначала образуется гетит, а затем гематит или магнетит. Указанные условия обычно отмечаются в зоне поршневого вытеснения водоносного пласта при  $\tau > 8$  лет и  $t = 7 \div 10^\circ C$  или при  $\tau > 5$  лет и  $t = 25^\circ C$ . На рис. 37 приведены диаграммы, отражающие два крайних состояния динамического равновесия метаморфизованных подземных вод I подзоны с осажденной гидроокисью и продуктами ее кристаллизации; показаны поля устойчивости техногенных осадков железа и его миграционных форм (на рис. 37, б границы между  $FeOH^{2+}$  и  $Fe_2O_3$ ,  $FeOH^+$  и  $Fe_2O_3$  проведены по изолиниям активности указанных миграционных форм, равным  $10^{-8}$  моль/кг): отмечены контуры pH–Eh условий формирования природных и метаморфизованных подземных вод. В целом рисунок позволяет сделать следующие выводы. Гидроокись железа действительно является приоритетным метастабильным техногенным осадком метаморфизованных подземных вод. Диапазон условий ее устойчивости в метаморфизованных водах более широк, чем в природных водах. Наиболее устойчивым кристаллическим осадком железа является гематит. Поле гематита на рис. 37, б значительно преобладает над полем магнетита. Скорость кристаллизации осадка гидроокиси железа находится в прямой зависимости от температуры. Повышение температуры водной среды с 20 до  $80^\circ C$  увеличивает скорость кристаллизации с образованием гематита в 2,9 раза [212].

Таблица 27

Основные гетерогенные окислительно-восстановительные реакции систем железа и марганца, протекающие в метаморфизованных подземных водах

№ п/п	Реакция	Нормальный потенциал $E_0$ , В	Уравнение границы равновесия
1	2	3	4
1	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e$	1,056	$E_h = 1,056 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$
2	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$	0,271	$E_h = 0,271 - 0,059 \text{ pH}$
3	$3\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$	0,03	$E_h = 0,03 - 0,059 \text{ pH}$
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$	0,31	$E_h = 0,31 - 0,059 \text{ pH}$
5	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,438	$E_h = 0,438 - 0,059 \text{ pH}$
6	$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e$	0,98	$E_h = 0,98 - 0,236 \text{ pH} - 0,0885 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + e$	0,337	$E_h = 0,337 + 0,472 \text{ pH} + 0,177 \lg a_{\text{Fe}^{3+}}$
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + e$	1,61	$E_h = 1,61 + 0,118 \text{ pH} + 0,177 \lg a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+}$
9	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}^+ \rightarrow 3\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + e$	0,78	$E_h = 0,78 + 0,295 \text{ pH} + 0,177 \lg a_{\text{FeOH}^{2+}}$
10	$2\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0,045	$E_h = -0,045 - 0,059 \text{ pH}$
11	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,77	$E_h = 0,77 - 0,059 \text{ pH}$
12	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0,05	$E_h = 0,876 - 0,059 \text{ pH}$
13	$\text{Mn}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + e$	0,59	$E_h = 0,59 - 0,059 \text{ pH}$
14	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + e$	1,23	$E_h = 1,23 - 0,118 \text{ pH} - 0,0295 \lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
15	$\text{MnOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e$	0,91	$E_h = 0,91 - 0,089 \text{ pH} - 0,0295 \lg a_{\text{MnOH}^+}$
16	$\text{Mn}(\text{OH})_2^0 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,60	$E_h = 0,60 - 0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg a_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}$
17	$2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e$	1,444	$E_h = 1,444 - 0,059 \text{ pH} - 0,059 \lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
18	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,189	$E_h = 1,015 - 0,059 \text{ pH}$
19	$2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,139	$E_h = 0,687 - 0,059 \text{ pH}$
20	$3\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,341	$E_h = 0,485 - 0,059 \text{ pH}$
21	$3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e$	1,816	$E_h = 1,816 - 0,236 \text{ pH} - 0,0885 \lg a_{\text{Mn}^{2+}}$

Примечания. 1. Для реакций 7–9 величины  $E_0$  и уравнения границ равновесия приведены из работы [48]. 2. Данные для остальных реакций взяты из работы [217].

Таблица 28

Наблюдаемые и теоретические значения Eh, полученные по уравнениям границ равновесия окислительно-восстановительных систем железа и марганца в метаморфизованных подземных водах

Химический состав подземных вод	Наблюдаемые показатели		Теоретические значения			
	pH	Eh, мВ	1	2	3	
	Грунтовые воды					
HCO <sub>3</sub> -Ca	7,00	+138	+24	-142	-383	
	7,50	+522	+174	-172	-413	
HCO <sub>3</sub> -Mg-Ca	7,00	+150	-98	-142	-383	
	7,87	+554	+130	-193	-434	
SO <sub>4</sub> -Ca	5,84	+130	+209	-74	-315	
	6,00	+250	+339	-83	-324	
	6,50	+17	-86	-113	-354	
	7,65	+462	+210	-180	-421	
SO <sub>4</sub> -Cl-Na	5,25	-32	+173	-39	-280	
	6,01	-534	+328	-89	-330	
Cl-Na	6,11	+100	+23	-95	-336	
	7,30	+280	+282	-168	-404	
	Пластовые воды					
HCO <sub>3</sub> -Mg-Ca	7,00	+505	+109	-133	-370	
	7,60	+551	+179	-142	-383	
SO <sub>4</sub> -Ca	7,00	+356	-25	-142	-383	
	7,51	+504	+77	-171	-412	
SO <sub>4</sub> -Ca-Mg	6,72	+267	+114	-125	-366	
	7,20	+536	+186	-154	-394	
SO <sub>4</sub> -Ca-Na	7,13	+257	+56	-150	-391	
	7,45	+408	+98	-171	-412	

Примечание. В числителе — минимальные, в знаменателе — максимальные абсолютные значения окислительно-восстановительного потенциала и pH вод.

В зависимости от pH и Eh метаморфизованных подземных вод осаждение марганца происходит в виде Mn(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>, причем первые два осадка исключительно неустойчивы. Они сразу трансформируются в MnO<sub>2</sub>. В табл. 27 приведены основные окислительно-восстановительные реакции с участием соединений марганца. В табл. 28 сопоставлены величины Eh метаморфизованных подземных вод различных химических типов и его значения, рассчитанные по уравнениям реакций табл. 27. Данные табл. 28 показывают, что в метаморфизованных водах хлоридно-го типа доминирует реакция 13. С ней конкурирует реакция 11. В водах

Eh (мВ) по номерам уравнений табл. 27

4	5	10	11	12	13	14	15	16	17
Грунтовые воды									
-103	-5	-138	-458	+326	+434	+150	+480	+450	+386
-133	+25	-332	-488	+367	+463	+177	+560	+507	+516
-103	-26	-204	-458	+310	+411	+130	+434	+400	+306
-154	+25	-519	-509	+360	+461	+182	+565	+510	+518
-35	+84	+77	-390	+416	+522	+236	+656	+612	+650
-44	+93	-113	-399	+425	+531	+245	+692	+648	+713
-74	-13	-98	-429	+319	+425	+140	+458	+424	+352
-141	+55	-507	-496	+387	+493	+207	+692	+570	+655
0	+83	42	-355	+410	+521	+230	+630	+600	+598
-45	+128	-166	-405	+460	+566	+280	+750	+707	+794
-56	-4	+2	-411	+336	+442	+156	+498	+467	+414
-124	72	-422	-480	+404	+510	+224	+655	+606	+660
Пластовые воды									
-94	-25	-129	-449	+355	+459	+173	+510	+461	+453
-103	-34	-218	-458	+365	+472	+185	+585	+515	+567
-103	-4	-283	-458	+328	+434	+148	+514	+460	+455
-132	-25	-420	-487	+357	+463	+177	+581	+494	+599
-86	-13	-128	-440	+345	+451	+165	+572	+520	+509
-115	-41	-222	-470	+374	+480	+193	+614	+548	+553
-111	-4	-246	-466	+328	+434	+148	+558	+504	+580
-132	-17	-300	-487	+349	+455	+169	+580	+517	+595

сульфатного типа преобладают реакции 13, 11, 12. В метаморфизованных водах карбонатного типа в зависимости от их химического состава и физико-химических условий миграции приоритетны отдельные реакции из числа конкурирующих – 11–15 и 17.

Из материалов табл. 28 следует, что в результате окислительно-восстановительных реакций с участием марганца преимущественно образуется  $MnO_2$ . Скоагулировавший гель двуокиси марганца с течением времени подвергается кристаллизации, которая сопровождается сопряженными реакциями 18–21 (см. табл. 27). На рис. 38 представлена диаграмма, отражаю-

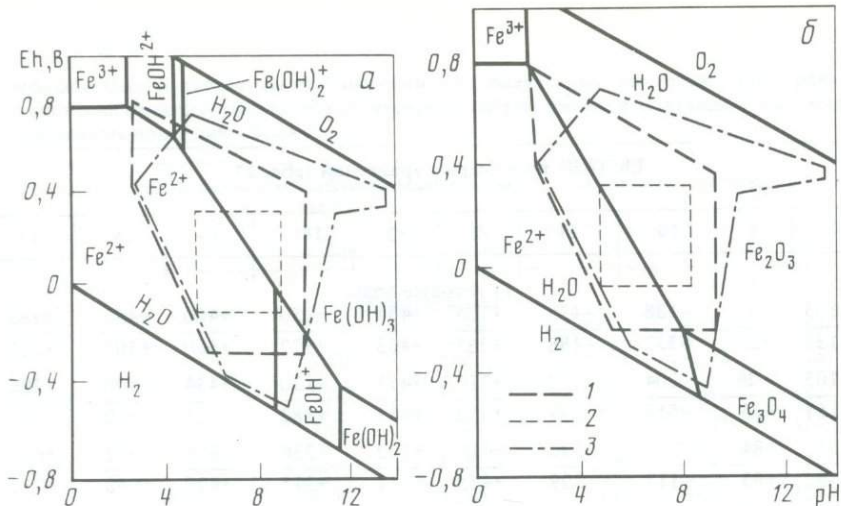


Рис. 37. Поля устойчивости твердых соединений железа(II, III), находящихся в равновесии с его приоритетными миграционными формами при их концентрации  $10^{-6}$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 0,1$  МПа в условиях осаждения (а) и кристаллизации осадка (б)

Границы физико-химических условий: 1 — природных поверхностных и подземных вод; 2 — природных подземных вод; 3 — метаморфизованных подземных вод

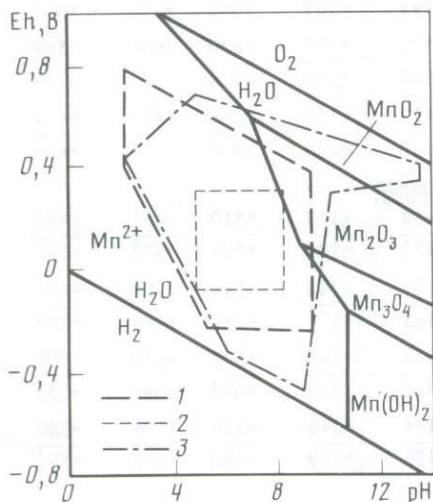


Рис. 38. Поля устойчивости твердых соединений марганца(II), находящихся в равновесии с его приоритетными миграционными формами при их суммарной концентрации  $10^{-6}$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 0,1$  МПа (1–3 см. рис. 37)

щая поля устойчивости различных твердых соединений марганца, находящихся в равновесии с его приоритетными миграционными формами. На диаграмму нанесены контуры физико-химических условий формирования природных вод в целом, природных и метаморфизованных подземных вод. В контуре последних находятся главным образом поля устойчивости пиролюзита  $\text{MnO}_2$  и манганита  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует об их приоритетном образовании. В метаморфизованных подземных водах пиролюзит и манганит устойчивы в более широком интервале pH и Eh по сравнению с природными водами. Значимость гаусманита  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  невелика. Он образуется в метаморфизованных водах с  $Eh = -0,15 \div 0,1$  В и pH 8,8–10,6. При этом необходимо отметить, что в неравновесных условиях преобладает осаждение марганца в виде золя  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

В условиях зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы большое значение приобретает оценка влияния термобарических условий на интенсивность гетерогенных окислительно-восстановительных процессов. Рост температуры способствует интенсификации эндотермических реакций и увеличению скорости кристаллизации техногенных осадков, что отмечалось выше на примере гидроокиси железа. Для оценки влияния пластового давления обратимся к уравнению (8), согласно которому увеличение пластового давления стимулирует кристаллизацию твердых соединений, поскольку это приводит к уменьшению  $\Delta V$ . Что же касается самих окислительно-восстановительных процессов, то константа их равновесия ( $K_{\text{redox}}$ ) связана с давлением уравнением, сходным по виду с уравнением (9), в котором  $K_M$  заменяется на  $K_{\text{redox}}$ . Интервал варьирования второго слагаемого такого уравнения зависит от  $\Delta V$ . В ходе реакций табл. 27  $\Delta V$  изменяется от 2,3 до 130,5 см<sup>3</sup>/моль. В связи с этим второй член уравнения (9) приобретает следующий вид:

$$A = \pm 0,01(P - P^{\circ})/T \div \pm 0,69(P - P^{\circ})/T. \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет оценить  $\Delta K_{\text{redox}}$  для I–III подзон техногенеза исходя из данных табл. 3. Соответствующие расчеты показывают, что для I подзоны  $\Delta K_{\text{redox}} = 0 \div 0,07$ , для II подзоны оно составляет 0,07–0,52 и для III подзоны 0,52–1,46. Приведенные значения  $\Delta K_{\text{redox}}$  свидетельствуют о том, что влияние пластового давления необходимо учитывать для метаморфизованных подземных вод II и III подзон техногенеза континентальной гидrolитосферы.

Итак, материалы настоящей главы показывают, что одной из основных особенностей техногенной метаморфизации подземных вод является образование техногенных осадков как в результате взаимодействия загрязненных вод и пород, так и выделения их из жидкой фазы. Спектр техногенных осадков, как правило, определяется химическим составом и физико-химическими свойствами метаморфизованных вод. В начальный период формирования техногенных геохимических аномалий, когда физико-химические условия далеки от динамического равновесия, преобладает осаждение метастабильных твердых фаз. В дальнейшем при относительной стабилизации указанных условий метастабильные осадки трансформируются в стабильные соединения.

## ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ИНГРЕДИЕНТОВ

Сорбционные процессы имеют большое значение в формировании техногенных гидрогеохимических аномалий, что отмечается во многих работах, посвященных прогнозу загрязнения подземных вод. Подавляющее большинство выполненных исследований в этой области не учитывает влияние техногенных гидрогеохимических обстановок на закономерности сорбции, а следовательно, и на ее параметры. Между тем из материалов II и III глав видно, что техногенная метаморфизация подземных вод сопровождается существенными изменениями ионной силы вод, физико-химических параметров миграции ингредиентов и усилением процессов комплексообразования. Кроме того, большое распространение получили процессы образования новых сорбентов в загрязненных водоносных пластах — техногенных осадков, особенности протекания которых изложены в главе IV. Все это свидетельствует о том, что особо важное значение в научно-теоретическом и методическом отношении приобрели следующие вопросы:

- оценка сорбционной способности пород и техногенных осадков;
- разработка общей классификации миграционных форм ингредиентов по типам их сорбции;
- разработка критериев оценки гидрогеохимической значимости сорбирующихся миграционных форм;
- оценка применимости известных уравнений массопереноса к процессу миграции, осложненному сорбцией геохимически значимых миграционных форм ингредиентов;
- количественные исследования закономерностей сорбции отдельных групп геохимически значимых миграционных форм ингредиентов;
- оценка значимости процессов сорбции отдельных групп геохимически значимых миграционных форм в суммарном массообмене.

### 1. Сорбционная способность природных и техногенных сорбентов.

#### Классификация сорбирующихся миграционных форм ингредиентов

Вопрос оценки сорбционной способности пород зоны аэрации и водоносных горизонтов, а также техногенных осадков нами детально рассматривался в наших работах 1978–1980 гг. Поэтому здесь мы лишь кратко отметим следующее. Согласно изложенной ранее классификации природных и техногенных сорбентов [217], мы выделяем два их класса. Первый класс образуют силикаты, алюмо- и железоалюмосиликаты, окристаллизованные окислы и гидроокислы железа, основные соли тяжелых металлов. Они представлены глинистыми минералами, кварцем, гидрогетитом, гематитом и гидрогематитом, техногенными осадками состава  $MA_{(2-n)/z}(OH)_n$  ( $M = Cu, Zn, Pb, Ni$ ;  $z$  — валентность аниона  $A$ ;  $n = 0,23 \div 1,94$ ;  $A = Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ ). Их сорбционная способность изменяется в пре-

делах 0,02–8,50 мг-экв/г. Второй класс объединяет слабоокристаллизованные и аморфные формы гидроокиси железа (II, III), алюминия, марганца (II), окись марганца, окись железа (III). Сорбционная способность перечисленных сорбентов составляет 0,03–1,47 мг-экв/г.

Наши исследования показали, что водоносные породы и техногенные осадки сорбируют определенные миграционные формы ингредиентов. При столь широком качественном диапазоне миграционных форм ингредиентов, который характерен для загрязненных подземных вод, необходима классификация, позволяющая выделить миграционные формы, близкие по своим сорбционным свойствам. Такая классификация даст возможность значительно конкретизировать теорию массопереноса в природных и загрязненных водах и повысить достоверность прогнозных решений.

Как показал анализ материалов главы IV, основу классификации должны составлять четыре главных признака – способность компонента к образованию комплексных миграционных форм, вид заряда миграционной формы (положительный, отрицательный, нулевой), тип сорбции, вид миграционных форм (свободные катионы, лиганды, комплексные катионы и анионы). Первый, второй и четвертый признаки отражают природу компонента, третий – природу компонента, сорбирующих водоносных пород и техногенных осадков.

Способность к образованию комплексных соединений в водах позволяет выделить классы, вид заряда – подклассы, тип сорбции – группы, вид миграционной формы – подгруппы. Таким образом, все компоненты нами сведены в два основных класса (табл. 29). К I классу отнесены компоненты, образующие в водах комплексные миграционные формы. Он состоит из трех подклассов: А – миграционные формы с положительным зарядом; В – миграционные формы с отрицательным зарядом; С – миграционные формы с нулевым зарядом. В пределах подкласса А выделены две группы миграционных форм: 1) сорбирующиеся по типу ионного обмена; 2) хемосорбирующиеся. Первая группа представлена только подгруппой а свободных катионов. В нее входят свободные катионы макрокомпонентов. Изотерма их сорбции описывается уравнением Никольского. Вторая группа делится на подгруппу а свободных катионов и подгруппу б комплексных катионов. Подгруппа а включает свободные катионы тяжелых металлов, подгруппа б – их комплексные катионы. Изотерма их сорбции аппроксимируется уравнением Генри.

Подкласс В представлен группой 2 хемосорбирующихся миграционных форм, которая состоит из двух подгрупп. В подгруппу с входят анионы (лиганды), в подгруппу d – комплексные анионы. Обе подгруппы включают продукты диссоциации слабых кислот. Кроме того, к подгруппе d относятся комплексные анионы типа ML и MHL. Изотерма сорбции миграционных форм подкласса В преимущественно описывается уравнениями Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Подкласс С образован двумя группами миграционных форм. Группа 2 объединяет хемосорбирующиеся миграционные формы подгруппы e, в которую входят электронейтральные молекулы слабых кислот и комплексы типа  $ML^0$  и  $MHL^0$ . Группа 3 представлена миграционными формами, сорбирующимися по типу физической сорбции. В ней две подгруппы.

Таблица 29

Классификация компонентов и их миграционных форм, сорбирующихся водоносными породами и техногенными осадками

Класс	Подкласс	Группа	Подгруппа	Миграционные формы
1	2	3	4	5
I. Компоненты, образующие комплексные миграционные формы	A. Миграционные формы с положительным зарядом	1. Миграционные формы, сорбирующиеся по типу ионного обмена 2. Миграционные формы хемосорбирующиеся	a. Свободные катионы	$H^+, Na^+, K^+, Li^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$
			a. То же	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
			b. Комплексные катионы	$MOH^+, MOH^{2+}, MF^+, MF^{2+}, MCl^+, MOrg^+, MOrg^{2+}$
	B. Миграционные формы с отрицательным зарядом	2. То же	c. Лиганды	$F^-, J^-, Br^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SeO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, C_6H_5O^-, C_7H_7O^-, HPO_4^{2-}, H_2PO_4^-, HAsO_4^{2-}, H_2AsO_4^-, HSeO_3^-, HBO_3^-, HMoO_4^-$
			d. Комплексные анионы	ML, MHL
			e. Электронейтральные комплексы	$HF^0, H_3PO_4^0, H_3AsO_4^0, H_2SeO_3^0, H_3BO_3^0, H_2MoO_4^0, H_4SiO_4^0, H_2Fe^0, H_2(Hum)^0, ML^0, MHL^0, C_5H_5N^0$
C. Миграционные формы с нулевым зарядом	2. То же	3. Миграционные формы, сорбирующиеся по типу физической сорбции	c. Лиганды	$C_6H_5OH^0, C_6H_4(OH)_2^0, (CH_3)_2C_6H_3OH^0, C_7H_7OH^0$
			e. Электронейтральные комплексы	
II. Компоненты, не образующие комплексных миграционных форм	C. То же	3. То же		Нефтепродукты, ароматические углеводороды, ПАВ, пестициды

Примечание. Fc — фульвокислоты, Hum — гуминовые кислоты.

Подгруппа с включает электронейтральные лиганды, например пиридин. В подгруппу е сведены электронейтральные комплексы органических соединений, характеризующиеся свойствами слабых кислот (моно- и полиатомные фенолы, гуминовые и фульвокислоты и т.д.). Изотерма сорбции миграционных форм подгруппы с описывается уравнением Генри и Фрейндлиха, для подгрупп е характерны уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Класс II объединяет компоненты, не образующие комплексные соединения в водах. В этом классе выделен лишь подкласс С электронейтральных соединений, сорбирующихся по типу физической сорбции (группа 3) с изотермами, аппроксимируемыми уравнениями Фрейндлиха, Лэнгмюра, Генри. Сюда относятся нефтепродукты, органические, хлорорганические и фосфорорганические пестициды, ароматические углеводороды и ПАВ.

Таким образом, предлагаемая классификация действительно позволяет выявить миграционные формы компонентов, близкие по особенностям сорбции. Она имеет определенные пробелы ввиду отсутствия исследований сорбции ряда соединений. По мере накопления результатов экспериментальных исследований классификация должна совершенствоваться и прежде всего по линии конкретизации групп и подгрупп каждого подкласса. Следует особо подчеркнуть, что подобная конкретизация будет также основываться на сопоставлении критериев гидрогеохимической значимости сорбируемых миграционных форм и формирующейся техногенной гидрогеохимической обстановки.

## 2. Критерии гидрогеохимической значимости сорбирующихся миграционных форм ингредиентов

С точки зрения геохимической дифференциации компонентов подземных вод первостепенное значение будет иметь сорбция тех миграционных форм, которые характеризуются достаточно высокой устойчивостью и занимают ведущее место в общем их балансе. Отсюда следует, что при изучении массопереноса необходимо учитывать сорбцию лишь геохимически значимых миграционных форм. Очевидно, что их содержание должно составлять не менее 10–20% от аналитической концентрации компонента. При этом необходимо также учитывать фоновое содержание сорбированного компонента в твердой фазе ( $G_{\text{ф}}$ ). Вполне понятно, что сорбция как процесс массопереноса значима в том случае, если  $G_{\text{ф}}$  не превышает 0,8 сорбционной способности породы или осадка.

Как показали материалы главы IV, качественный и количественный состав свободных катионов и лигандов в целом определяется химическим составом и соотношением расходов сточных вод, загрязненных атмосферных осадков и фоновых подземных вод. Состав комплексных миграционных форм при прочих равных условиях зависит главным образом от содержания центральных ионов, лигандов и рН вод. Поскольку соотношения между свободными ионами и комплексами регулируются процессами комплексообразования, критерии гидрогеохимической значимости сорбируемых миграционных форм можно вывести исходя из уравнений констант их устойчивости. При рассмотрении гидрогеохимических критериев нами использованы активности миграционных форм вместо их концентраций.

С точки зрения химической термодинамики это позволяет получить более строгие решения, так как через активность учитываются свойства миграционных форм в водах. Тогда гидрогеохимически значимыми следует считать те сорбируемые формы, активность которых составляет не менее 0,2 от суммарной активности ингредиента.

**Миграционные формы I класса, подкласса А, группы 1 и 2, подгруппы а.** Для компонента М, образующего  $k$  комплексов с различными лигандами подземных вод, можно записать

$$\frac{a_M}{a_{\Sigma M}} = \frac{a_M}{a_M \left(1 + \sum_1^k \beta_n^{(k)} a_{L_k}^n\right)} = \frac{1}{1 + \sum_1^k \beta_n^{(k)} a_{L_k}^n} \geq 0,2, \quad (15)$$

$$\sum_1^k \beta_n^{(k)} a_{L_k}^n \geq 4. \quad (16)$$

Здесь  $a_M$  и  $a_{\Sigma M}$  — активности свободных ионов и компонента М в целом;  $\beta_n$  — термодинамическая интегральная константа устойчивости комплекса с  $n$  лигандами;  $a_{L_k}$  — активность  $k$ -го лиганда. Неравенство (16) соответствует условиям, когда концентрация свободных катионов составляет не менее 20% от суммарного содержания компонента М.

**Миграционные формы класса I, подкласса А, группы 2, подгруппы б.** Для рассматриваемого вопроса принципиально важное значение имеет оценка концентрации лигандов и рН вод, обеспечивающих геохимическую значимость комплексных миграционных форм рассматриваемых групп.

Выведем основное уравнение оценки концентрации лиганда. Примем во внимание вывод по материалам главы IV о том, что в подавляющем большинстве случаев в техногенной гидрогеохимической обстановке имеют значимость комплексы с числом лигандов не более двух, реже трех. Тогда для компонента М, свободные ионы которого  $M^{2+}$  образуют комплексные миграционные формы  $ML^{(q-p)}$ ,  $ML_2^{(q-2p)}$ ,  $ML^{(q-np)}$  с лигандом  $L^{p-}$ , имеем

$$\alpha_0 = a_{M^{q+}}/a_{\Sigma M} = 1/(1 + \beta_1 a_L + \beta_2 a_L^2); \quad (17)$$

$$\alpha_1 = a_{ML^{(q-p)}}/a_{\Sigma M} = \beta_1 a_L / (1 + \beta_1 a_L + \beta_2 a_L^2) = \alpha_0 \beta_1 a_L; \quad (18)$$

$$\alpha_2 = a_{ML_2^{(q-2p)}}/a_{\Sigma M} = \beta_2 a_L^2 / (1 + \beta_1 a_L + \beta_2 a_L^2) = \alpha_0 \beta_2 a_L^2, \quad (19)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — термодинамические интегральные константы устойчивости комплексов первого и второго порядка;  $a_{ML^{(q-p)}}$ ,  $a_{ML_2^{(q-2p)}}$  — активности комплексов  $ML^{(q-p)}$  и  $ML_2^{(q-2p)}$ ;  $q^+$  и  $p^-$  — соответственно заряды свободного иона и лиганда.

Комплексы будут катионами, если  $q \gg p$  и как частный случай  $p = 0$ . При этом возможны два варианта: 1) единственным комплексным катионом является комплекс  $ML^{(q-p)}$ ; 2) комплексы  $ML^{(q-p)}$  и  $ML_2^{(q-2p)}$  — оба катионы.

1-й вариант:

$$\alpha_0 + \alpha_2 = 0,8, \quad (20)$$

$$\beta_1 a_L \alpha_0 = 0,2 \quad (21)$$

или

$$a_L^2 - (4\beta_1/\beta_2)a_L + 1/\beta_2 = 0. \quad (22)$$

Уравнение (22) имеет следующее решение:

$$a_L = 2\beta_1/\beta_2 \pm [(2\beta_1/\beta_2)^2 - 1/\beta_2]^{1/2}. \quad (23)$$

Гидрогеохимическая значимость сорбируемого катиона  $ML^{(q-p)}$  обеспечивается при

$$\lg a_L \geq \lg \omega, \quad (24)$$

где  $\omega$  – правая часть уравнения (23). Для гидроксокомплексов неравенство (24) можно трансформировать относительно рН:

$$pH \geq pK_{aq} - p\omega, \quad (25)$$

где  $pK_{aq} = -\lg K_{aq}$ ;  $p\omega = -\lg \omega$ ;  $K_{aq}$  – ионное произведение воды.

2-й вариант:

$$\beta_1 a_L \alpha_0 = 0,2, \quad (26)$$

$$\beta_2 a_L^2 \alpha_0 = 0,2 \quad (27)$$

или

$$a_L = \beta_1/\beta_2. \quad (28)$$

Гидрогеохимическая значимость сорбирующихся катионов  $ML^{(q-p)}$  и  $ML_2^{(q-2p)}$  обеспечивается при соблюдении неравенства

$$ra_L \geq p\beta_1 - p\beta_2, \quad (29)$$

где  $ra_L = -\lg a_L$ ,  $p\beta_1 = -\lg \beta_1$  и  $p\beta_2 = -\lg \beta_2$ .

Для гидроксокомплексов неравенство (29) преобразуется следующим образом:

$$pH \geq pK_{aq} - p\beta_1 + p\beta_2. \quad (30)$$

**Миграционные формы класса I, подкласса В.** Для миграционных форм подгруппы с обязательна оценка рН, обеспечивающего их гидрогеохимическую значимость. Эта подгруппа обычно представлена протонированными лигандами, являющимися продуктами диссоциации слабых кислот. В общем случае для  $n$ -основной слабой кислоты с учетом констант  $n$ -ступенчатой диссоциации можно записать

$$a_\Sigma = a_{H_nL} + a_{H_{(n-1)L}} + a_{H_{(n-2)L}} + \dots + a_L, \quad (31)$$

$$\alpha_0 = a_L/a_\Sigma = \alpha_n (K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_n} / a_{H^+}^n), \quad (32)$$

$$\alpha_{n-2} = a_{H_{(n-2)L}}/a_\Sigma = \alpha_n (K_{a_1} K_{a_2} / a_{H^+}^2), \quad (33)$$

$$\alpha_{n-1} = (a_{H_{(n-1)L}}/a_\Sigma) = \alpha_n (K_{a_1} / a_{H^+}), \quad (34)$$

$$\alpha_n = a_{H_nL}/a_\Sigma. \quad (35)$$

В приведенных неравенствах  $a_{\Sigma}$ ,  $a_{H_n L}$ ,  $a_{H_{(n-1)} L}$ ,  $a_{H_{(n-2)} L}$  — суммарная активность кислоты и активности протонированных лигандов  $H_n L$ ,  $H_{n-1} L$  и  $H_{n-2} L$ ;  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$ ,  $K_{a_{(n-1)}}$ ,  $K_{a_{(n-2)}}$ ,  $K_{a_n}$  — константы диссоциации слабой кислоты;  $a_L$  — активность лиганда L. Система уравнений (31)–(35) обычно сводится к уравнениям  $n$ -й степени относительно  $a_{H^+}$ , решение которых без ЭВМ затруднено. Исключением является случай двухосновной кислоты, когда можно получить уравнение второй степени. Однако систему уравнений (31)–(35) можно существенно упростить, если сделать некоторые допущения, основанные на особенностях диссоциации слабых кислот. Согласно [84], преобладание в растворе какого-либо диссоциата слабой многоосновной кислоты означает доминирование определенной стадии ее диссоциации. Отсюда следует, что в рассматриваемых условиях кислота преимущественно состоит из частиц, концентрации которых связаны уравнением константы данной стадии диссоциации. Содержанием остальных частиц можно пренебречь.

Выявление преобладающей стадии диссоциации основано на двух принципах: 1) преобладающей является обычно стадия, протекающая с меньшими энергетическими затратами; 2) каждое последующее отщепление протона при диссоциации слабых кислот требует больших энергетических затрат, что отражается в увеличении  $pK_a$  с каждой стадией диссоциации. С указанных позиций при преобладании в водах лиганда  $H_{n-1} L$  достаточно учесть содержание  $H_n L^0$ , остальными частицами можно пренебречь. Если геохимически значима форма  $H_{n-2} L$ , то достаточно учесть концентрацию  $H_{n-1} L$  и т.д. При введении указанных допущений система уравнений (31)–(35) сводится к уравнениям первой степени.

Рассмотрим наиболее распространенные в подземных водах анион-лиганды, являющиеся продуктами диссоциации слабых кислот. Лиганды  $L^-$ ,  $L^{2-}$ ,  $L^{3-}$  ( $F^-$ ,  $C_6H_5O^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ) представляют собой продукты последней стадии диссоциации. Для условий их гидрогеохимической значимости система уравнений (31)–(35) преобразуется таким образом.

1. Одноосновная кислота:

$$\alpha_0 = \alpha_1 (K_{a_1} / a_{H^+}) \geq 0,2, \quad \alpha_1 \leq 0,8 \quad (36)$$

или

$$pH \geq pK_{a_1} - 0,6. \quad (37)$$

2. Двухосновная кислота:

$$\alpha_0 = \alpha_2 (K_{a_1} K_{a_2} / a_{H^+}^2) \geq 0,2, \quad (38)$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 (K_{a_1} / a_{H^+}) \leq 0,8 \quad (39)$$

или

$$pH \geq pK_{a_2} - 0,6. \quad (40)$$

3. Трехосновная кислота:

$$\alpha_0 = \alpha_3 (K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} / a_{H^+}^3) \geq 0,2, \quad (41)$$

$$\alpha_1 = \alpha_3 (K_{a_1} K_{a_2} / a_{H^+}^2) \leq 0,8 \quad (42)$$

или

$$pH \geq pK_{a_3} - 0,6. \quad (43)$$

4. Четырехосновная кислота:

$$\alpha_0 = \alpha_4 (K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} / a_{H^+}^4) \geq 0,2, \quad (44)$$

$$\alpha_1 = \alpha_4 (K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} / a_{H^+}^3) \leq 0,8 \quad (45)$$

или

$$pH \geq pK_{a_4} - 0,6. \quad (46)$$

Здесь  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$ ,  $K_{a_3}$ ,  $K_{a_4}$  — первая, вторая, третья и четвертая концентрационные константы диссоциации. Неравенства (37), (40), (43) и (46) являются критериями гидрогеохимической значимости анионов-лигандов типа  $L^-$ ,  $L^{2-}$ ,  $L^{3-}$ ,  $L^{4-}$ . В более общем виде критерий можно записать

$$pH \geq pK_{a_n} - 0,6. \quad (47)$$

Необходимо подчеркнуть, что содержание в загрязненных водах рассматриваемых лигандов зависит не только от pH, но и от качественного состава и концентрации свободных катионов, способных образовывать с ними прочные комплексы. Для вод, содержащих  $m$  катионов, дающих  $n$  прочных комплексов с лигандом  $L$ , можно записать

$$a_L / a_{\Sigma L} \geq (1 + \sum_1^m \sum_1^n n \beta_n^{(m)} a_{M_m} a_L^{n-1})^{-1} \geq 0,2. \quad (48)$$

Если  $n = 1$ , неравенство (48) упрощается:

$$a_L / a_{\Sigma L} \geq \left(1 + \sum_1^m \beta_1^{(m)} a_{M_m}\right)^{-1} \geq 0,2. \quad (49)$$

Неравенство (48) дополняет критерий (47). Реализация его достаточно сложна. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо применять приближенные методы расчета величины  $a_M$ .

Соответствующие критерии для сорбирующихся миграционных форм с-подгруппы также можно получить, упрощая систему уравнений (31)–(35).

1. Двухосновная кислота:

$$\alpha_1 = \alpha_2 (K_{a_1} / a_{H^+}) \geq 0,2, \quad \alpha_2 \leq 0,8 \quad (50)$$

или

$$pH \geq pK_{a_1} - 0,6. \quad (51)$$

2. Трехосновная кислота:

а) для  $HL^{2-}$

$$\alpha_1 = \alpha_3 (K_{a_1} K_{a_2} / a_{H^+}^2) \geq 0,2, \quad (52)$$

$$\alpha_2 = \alpha_3 (K_{a_1} / a_{H^+}) \leq 0,8 \quad (53)$$

или

$$\text{pH} \geq \text{p}K_{a_2} - 0,6; \quad (54)$$

б) для  $\text{H}_2\text{L}^-$

$$\alpha_1 = \alpha_3(K_{a_1}K_{a_2}/a_{\text{H}^+}^2) \leq 0,8, \quad (55)$$

$$\alpha_2 = \alpha_3(K_{a_1}/a_{\text{H}^+}) \geq 0,2 \quad (56)$$

или

$$\text{pH} \leq \text{p}K_{a_2} + 0,6. \quad (57)$$

3. Четырехосновная кислота:

а) для  $\text{HL}^{3-}$

$$\alpha_1 = \alpha_4(K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}/a_{\text{H}^+}^3) \geq 0,2, \quad (58)$$

$$\alpha_2 = \alpha_4(K_{a_1}K_{a_2}/a_{\text{H}^+}^2) \leq 0,8 \quad (59)$$

или

$$\text{pH} \geq \text{p}K_{a_3} - 0,6; \quad (60)$$

б) для  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$

$$\alpha_2 = \alpha_4(K_{a_1}K_{a_2}/a_{\text{H}^+}^2) \geq 0,2, \quad (61)$$

$$\alpha_3 = \alpha_4(K_{a_1}/a_{\text{H}^+}) \leq 0,8 \quad (62)$$

или

$$\text{pH} \geq \text{p}K_{a_2} - 0,6; \quad (63)$$

в) для  $\text{H}_3\text{L}^-$

$$\alpha_2 = \alpha_4(K_{a_1}K_{a_2}/a_{\text{H}^+}^2) \leq 0,8, \quad (64)$$

$$\alpha_3 = \alpha_4(K_{a_1}/a_{\text{H}^+}) \geq 0,2 \quad (65)$$

при

$$\text{pH} \leq \text{p}K_{a_2} + 0,6. \quad (66)$$

Неравенства (51), (54), (57), (60), (63) и (66) являются критериями гидрогеохимической значимости сорбирующихся миграционных форм с-подгруппы, относящихся к числу протонированных лигандов.

Критерий значимости сорбируемых миграционных форм d-подгруппы подкласса В можно получить исходя из системы уравнений (31)–(35). При этом необходимо учесть, что наибольшее распространение в загрязненных водах имеют комплексные анионы с числом лигандов два или три. В этом случае система уравнений (31)–(35) должна быть рассмотрена относительно анионов  $\text{ML}_2^{(q-2p)}$  или  $\text{ML}_3^{(q-3p)}$ .

Для комплекса  $\text{ML}_2^{(q-2p)}$

$$\alpha_2 = 0,2 = \alpha_0\beta_2a_{\text{L}}^2, \quad (67)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = \alpha_0(1 + \beta_1a_{\text{L}}) = 0,8 \quad (68)$$

или

$$a_{\text{L}}^2 - 0,25(\beta_1/\beta_2)a_{\text{L}} - 0,25(1/\beta_2) = 0. \quad (69)$$

Уравнение (69) имеет решение

$$a_L = 0,125 (\beta_1/\beta_2) \pm [(1/\beta_2) (0,016 \beta_1^2/\beta_2 + 0,25)]^{1/2}. \quad (70)$$

Отсюда следует, что при гидрогеохимической значимости комплексов  $ML_2^{(q-2p)}$  должно соблюдаться неравенство

$$\lg a_L > \lg \omega_1, \quad (71)$$

где  $\omega_1$  — правая часть уравнения (70).

При гидрогеохимической значимости комплекса  $ML_3^{(q-3p)}$

$$\alpha_2 = \alpha_0 \beta_2 a_L^2, \quad (72)$$

$$\alpha_3 = 0,2 = \alpha_0 \beta_3 a_L^3, \quad (73)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 0,8. \quad (74)$$

Совместное решение (72), (73) и (74) приводит к уравнению третьей степени относительно  $a_L$ . В связи с этим в каждом конкретном случае целесообразно использовать графический метод решения Я. Бьеррума.

**Миграционные формы класса I, подкласса С.** Вопрос гидрогеохимической значимости актуален лишь для сорбируемых миграционных форм подгрупп 2е и 3е.

Для миграционных форм е-подгруппы необходима оценка рН, обеспечивающего их значимость. Такая оценка возможна исходя из системы уравнений (31)–(35) при тех же допущениях, которые были сделаны для миграционных форм с-подгруппы подкласса В. Тогда для электронейтральных комплексов, являющихся ассоциатами слабых многоосновных кислот система уравнений (31)–(35) трансформируется следующим образом.

1. Одноосновная кислота:

$$\alpha_0 = \alpha_1 (K_{a_1}/a_{H^+}) \leq 0,8, \quad \alpha_1 \geq 0,2 \quad (75)$$

или

$$pH \geq pK_{a_1} + 0,6. \quad (76)$$

2. Двухосновная кислота:

$$\alpha_1 = \alpha_2 (K_{a_1}/a_{H^+}) \leq 0,8, \quad \alpha_2 \geq 0,2 \quad (77)$$

или

$$pH \geq pK_{a_1} + 0,6. \quad (78)$$

3. Трехосновная кислота:

$$\alpha_2 = \alpha_3 (K_{a_1}/a_{H^+}) \leq 0,8, \quad \alpha_3 \geq 0,2 \quad (79)$$

или

$$pH \geq pK_{a_1} + 0,6. \quad (80)$$

4. Четырехосновная кислота:

$$\alpha_3 = \alpha_4 (K_{a_1}/a_{H^+}) \leq 0,8, \quad \alpha_4 \geq 0,2 \quad (81)$$

или

$$pH \geq pK_{a_1} + 0,6. \quad (82)$$

При соблюдении неравенств (76), (78), (80) и (82) миграционные формы е-подгрупп подкласса С, являющихся молекулами слабых кислот, имеют гидрогеохимическую значимость.

Для миграционных форм 2е-подгруппы типа  $ML^0$ ,  $MHL^0$ ,  $MH_2L^0$ , когда  $z_M = z_L = z_{HL} = z_{H_2L} = 1$ , можно записать

$$\alpha_0 = 0,8, \quad (83)$$

$$\alpha_1 = 0,2 = \alpha_0 \beta_1 a_L. \quad (84)$$

Отсюда

$$0,8\beta_1 a_L \geq 0,2 \quad (85)$$

или

$$p a_L \geq 0,6 - p \beta_1. \quad (86)$$

Выражение (86) определяет гидрогеохимическую значимость перечисленных выше ионных пар.

Если в ионных парах  $z_M = z_L = z_{HL} = z_{H_2L} = 2$ , для оценки их гидрогеохимической значимости применимо неравенство (71) при  $q = 2p$ .

Что же касается лигандов 3с-подгруппы подкласса IC и соединений II класса, то вполне очевидно, что их сорбция будет иметь значение в том случае, когда их концентрация в водах больше или равна 0,2 от сорбционной способности сорбента.

Таким образом, каждый класс сорбируемых миграционных форм компонентов имеет свои критерии значимости. При этом необходимо еще раз подчеркнуть, что сорбция становится одним из ведущих процессов массопереноса, если соблюдаются указанные критерии, а фоновое содержание сорбированного компонента в твердой фазе не превышает 0,2 сорбционной способности.

### 3. Сорбция миграционных форм ингредиентов в одномерном потоке водоносного пласта

Перенос компонента в водоносном пласте описывается уравнениями баланса несорбируемых и сорбируемых миграционных форм, кинетики и изотермы сорбции:

$$\frac{\partial C_{нс}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{нс}}{\partial l} = D_L \frac{\partial^2 C_{нс}}{\partial l^2}, \quad (87)$$

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} + u \frac{\partial C_c}{\partial l} + \frac{\partial q}{\partial t} = D_L^* \frac{\partial^2 C_c}{\partial l^2}, \quad (88)$$

$$\partial q / \partial t = \psi(C_c, q, K, \kappa, D_L), \quad (89)$$

$$q = \psi(C_c), \quad (90)$$

где  $C_{нс}$  и  $C_c$  — концентрации несорбирующихся и сорбирующихся миграционных форм компонента;  $D_L^*$  — эффективный коэффициент дисперсии;  $q$  — количество компонента, сорбированного водоносными породами и техногенными осадками.

При изучении вопроса формирования состава подземных вод необходимо решение уравнений (87)–(90) в явном виде для следующих начальных и граничных условий:

$$t = 0, \quad l > 0, \quad C_c = 0, \quad C_{nc} = 0, \quad q = 0; \quad (91)$$

$$t \geq 0, \quad l = 0, \quad C_c^0 = C_c^0, \quad C_{nc} = C_{nc}^0, \quad q = \psi(C_c); \quad (92)$$

$$0 \leq t \leq \infty, \quad l = \infty, \quad C_c = 0, \quad C_{nc} = 0, \quad q = 0, \quad (93)$$

где  $C_{nc}^0$  и  $C_c^0$  – концентрации несорбирующихся и сорбирующихся миграционных форм в начальной точке потока.

Уравнение (87) имеет решение для условий (91)–(93), сходное с решением, описывающим миграцию инертного компонента:

$$\bar{C}_{nc}(l, t) = C_{nc}^0 / C_{nc}^0 = 0,5 \operatorname{erfc}((l - ut) / 2\sqrt{D_L t}). \quad (94)$$

Решение соответствующих уравнений для сорбирующихся миграционных форм определяется видом изотермы сорбции и характером ее кинетики. При сорбции, характеризующейся линейной изотермой, известное решение, позволяющее оценить изменение концентрации сорбата применительно к сорбции миграционных форм в водоносном пласте, имеет следующий вид.

1. Внешнедиффузионная кинетика:

а) для сорбирующейся миграционной формы

$$\bar{C}_c(l, t) = 0,5 \operatorname{erfc}\left(\frac{l - ut/(1 + \kappa)}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa)}}\right), \quad (95)$$

$$q(l, t) = 0,5 \kappa C_c^0 \operatorname{erfc}\left(\frac{l - ut/(1 + \kappa)}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa)}}\right); \quad (96)$$

б) для десорбирующейся миграционной формы:

$$\bar{C}(l, t) = 0,5 \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{l - ut/(1 + \kappa')}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa')}}\right) \right], \quad (97)$$

$$q(l, t) = 0,5 \kappa' C_c^0 \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{l - ut/(1 + \kappa')}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa')}}\right) \right]. \quad (98)$$

2. Внутридиффузионная кинетика: применимы уравнения (95)–(98) при

$$D_L^* = D_L + \frac{\kappa^2 u^2}{(1 + \kappa)^2} \frac{1}{k''}. \quad (99)$$

3. Смешанная кинетика: применимы уравнения (95)–(98) при

$$D_L^* = D_L + \frac{\kappa^2 u^2}{(1 + \kappa)^2} \left( \frac{1}{k'} + \frac{1}{k''} \right). \quad (100)$$

В приведенных уравнениях  $k'$  и  $k''$  – соответственно константы скорости диффузии миграционной формы компонента в пленку, окружающую зерно породы или техногенного осадка (внешняя диффузия), и диффузии ее в зерно (внутренняя диффузия).

Сорбцию миграционных форм компонентов в подземных водах можно разбить на семь типичных случаев: 1) единственной сорбирующейся миграционной формой является свободный катион; 2) сорбируются свободный и комплексный катионы; 3) сорбируются свободный катион и несколько комплексов — катионов одного и того же компонента с различными лигандами; 4) единственной сорбирующейся миграционной формой является лиганд; 5) сорбируются несколько лигандов; 6) единственной сорбирующейся формой является электронейтральный комплекс; 7) сорбируются электронейтральные соединения, не образующие комплексов.

1-й случай характерен для миграционных форм I класса (подкласс А, 1-, 2-я группы, а-подгруппа). Следует подчеркнуть, что сорбция миграционных форм 2а-подгруппы относится к рассматриваемому случаю лишь в кислых водах хлоридного, сульфатного, хлоридно-сульфатного и сульфатно-хлоридного составов.

При сорбции свободных катионов макрокомпонентов (1-я группа) в водах хлоридного, гидрокарбонатного (с  $\text{pH} < 8,3$ ), хлоридно-гидрокарбонатного, гидрокарбонатно-хлоридного составов величина их коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами  $k$  соответствует следующим равенствам, полученным из уравнения изотермы Никольского:

$$K_A = K_{A, B}^z \frac{q_B}{C_B}^{z_A/z_B} \quad (101)$$

и

$$K_B = K_{A, B}^z \frac{q_A}{C_A}^{z_B/z_A} \quad (102)$$

В равенствах (101), (102)  $q_A$  и  $q_B$  — равновесные содержания вытесняющего макрокомпонента А и вытесняемого макрокатиона В в породе (осадке);  $C_A, C_B$  — их равновесные концентрации в воде;  $z_A, z_B$  — валентности макрокатионов;  $K_{A, B}$  — коэффициент обменной адсорбции.

В водах сульфатного, сульфатно-хлоридного, сульфатно-гидрокарбонатного составов наряду со свободными катионами важную роль играют несорбирующиеся сульфатные комплексы  $\text{MSO}_4^0$  и  $\text{MSO}_4^-$ . В водах карбонатного типа с  $\text{pH} > 8,3$  большое значение могут иметь несорбирующиеся карбонатные комплексы. В этих случаях коэффициент распределения целесообразно выразить через суммарную константу равновесия  $K_\Sigma$ :

$$\begin{aligned} K_\Sigma &= \frac{q_A^{1/z_A} (C_B + C_{BL})^{1/z_B}}{q_B^{1/z_B} (C_A + C_{AL})^{1/z_A}} = \frac{q_A^{1/z_A} C_B^{1/z_B} (1 + \beta_B C_L)^{1/z_B}}{q_B^{1/z_B} C_A^{1/z_A} (1 + \beta_A C_L)^{1/z_A}} = \\ &= K_{A, B} \frac{(1 + \beta_B C_L)^{1/z_B}}{(1 + \beta_A C_L)^{1/z_A}} \end{aligned} \quad (103)$$

или

$$K_{A, B} = K_\Sigma \frac{(1 + \beta_A C_L)^{1/z_A}}{(1 + \beta_B C_L)^{1/z_B}} \quad (104)$$

В приведенных уравнениях  $C_A, C_B, C_{AL}, C_{BL}$  — соответственно концентрации свободных катионов А и В и их комплексов с лигандом  $L$ ;  $\beta_A^*$ ,  $\beta_B^*$  — концентрационные интегральные константы устойчивости несорбирующихся

ся комплексов AL и BL. Подставив выражение (104) в (101) и (102), получим

$$\kappa_A = K_{\Sigma}^{z_A} \left( \frac{q_B}{C_B} \right)^{z_A/z_B} \frac{1 + \beta_A^* C_L}{(1 + \beta_B^* C_L)^{z_A/z_B}} \quad (105)$$

и

$$\kappa_B = K_{\Sigma}^{z_B} \left( \frac{q_A}{C_A} \right)^{z_B/z_A} \frac{(1 + \beta_A^* C_L)^{z_B/z_A}}{1 + \beta_B^* C_L} \quad (106)$$

Если обменивающиеся макрокатионы имеют равные валентности и близкие значения  $\beta^*$  комплексов, то  $K_{\Sigma} = K_{A, B}$ .

Для сорбирующихся миграционных форм 2а-подгруппы I класса уравнение суммарного коэффициента распределения имеет вид

$$\kappa_{\Sigma M} = \frac{G_M}{C_M + C_{ML}} = \frac{G_M}{C_M (1 + \beta^* C_L)} \quad (107)$$

С учетом того, что  $\kappa = q/C$  ( $q$  и  $C$  равновесные концентрации сорбата в породе и воде), можно записать

$$\kappa_M = \kappa_{\Sigma M} (1 + \beta^* C_L) \quad (108)$$

Уравнения (95)–(98) для сорбции (ионного обмена) свободных катионов имеют несколько иной вид. Концентрацию  $C_c^0$  свободного катиона можно выразить через суммарную концентрацию компонента  $C_{\Sigma M}$  и величину закомплексованности  $\Phi_M$ :

$$C_c^0 = C_{\Sigma M} / \Phi_M \quad (109)$$

Тогда уравнения (95) и (96) можно представить следующим образом:

$$\bar{C}_M^*(l, t) = 0,5 \Phi_M^{-1} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_M)}{2\sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_M)}} \right), \quad (110)$$

$$q_M(l, t) = \frac{0,5 \kappa_M C_{\Sigma M}^0}{\Phi_M} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_M)}{2\sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_M)}} \right), \quad (111)$$

где  $\kappa_M$  находится по уравнениям (105), (106) и (108). Закомплексованность  $\Phi_M$  и  $\kappa_M$  соответствующим образом вводят и в уравнения (97), (98).

2-й случай типичен для миграционных форм 2-й группы, подгруппы а, подкласса А. Здесь возможны два варианта: а) сорбируются свободный катион и комплекс, остальными миграционными формами можно пренебречь; б) геохимическую значимость также имеет несорбирующийся комплекс с числом лигандов, равным двум.

Для варианта (а) имеем

$$\kappa_{\Sigma M} = \frac{G_M + G_{ML}}{C_M + C_{ML}} = \frac{G_M}{C_M (1 + \beta^* C_L)} + \frac{G_{ML}}{C_M (1 + \beta^* C_L)} \quad (112)$$

или

$$\kappa_{\Sigma M} (1 + \beta^* C_L) = \kappa_M + \kappa_{ML} \beta^* C_L \quad (113)$$

Из уравнения (113) легко найти  $\kappa_{ML}$ :

$$\kappa_{ML} = \frac{\kappa_{\Sigma} (1 + \beta_1^* C_L) - \kappa_M}{\beta_1^* C_L} \quad (114)$$

Для варианта б

$$\kappa_{\Sigma M} = \frac{G_M + G_{ML}}{C_M + C_{ML} + C_{ML_2}} = \frac{\kappa_M + \kappa_{ML} \beta_1^* C_L}{1 + \beta_1^* C_L + \beta_2^* C_L^2} \quad (115)$$

и

$$\kappa_{ML} = \frac{\kappa_{\Sigma M} (1 + \beta_1^* C_L + \beta_2^* C_L^2) - \kappa_M}{\beta_1^* C_L} \quad (116)$$

Изменение концентрации сорбирующихся катионов в водах и породах в рассматриваемом случае описывается более сложными уравнениями, чем уравнения (95) и (96). Выразим начальное содержание комплексного катиона  $C_{ML}^0$  через суммарную концентрацию компонента  $C_{\Sigma M}$  и величину степени образования комплекса  $\alpha^1$ :

$$C_{ML}^0 = \alpha C_{\Sigma M}^0 \quad (117)$$

Тогда изменение концентрации сорбирующегося комплекса в водах и породах будет описываться следующими уравнениями:

$$\bar{C}_{ML}^* (l, t) = 0,5 \alpha \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_{ML})}{2 \sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_{ML})}} \right), \quad (118)$$

$$q_{ML}^* (l, t) = 0,5 \kappa_{ML} \alpha C_{\Sigma M}^0 \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_{ML})}{2 \sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_{ML})}} \right). \quad (119)$$

Соответствующие поправки вводятся также и в уравнения (97)–(98).

Общие уравнения изменения концентраций сорбирующихся свободных катионов и комплексов в водах и породах с учетом уравнений (95) и (96) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \bar{C}_c^* (l, t) = 0,5 \left[ \Phi_M^{-1} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_M)}{2 \sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_M)}} \right) + \right. \\ \left. + \alpha \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_{ML})}{2 \sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_{ML})}} \right) \right], \quad (120) \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Понятие "степень образования комплекса" заимствовано из химии координационных соединений.

$$q^*(l, t) = 0,5 C_{\Sigma M} \left[ \kappa_M \Phi_M^{-1} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_M)}{2 \sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_M)}} \right) + \alpha_{ML} \alpha \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_{ML})}{2 \sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_{ML})}} \right) \right]. \quad (121)$$

Значения  $\kappa_M$  и  $\kappa_{ML}$  соответствуют уравнениям (108) и (114).

3-й случай характерен для миграционных форм 2-й группы подкласса А. Особенно типичен он для тяжелых металлов, когда подземные воды содержат несколько лигандов, образующих прочные комплексы с металлами. В общем виде уравнение суммарного коэффициента распределения, обобщая уравнения (115) и (116), можно представить следующим образом.

1. При  $z_M - z_L = 1$

$$\kappa_{\Sigma M}^{(k)} = \frac{\kappa_M^{(k)} + \sum_i \kappa_{ML}^{k,i} \beta_1^{k,i} C_L^i}{1 + \sum_{i=1}^m \sum_{l=1}^m \beta_m^{(k,i)} (C_L^i)^m}. \quad (122)$$

2. При  $z_M - z_L = 1$  и  $z_M = z_{L'}$

$$\kappa_{\Sigma M}^{(k)} = \frac{\kappa_M^{(k)} + \sum_i \kappa_{ML}^{(k,i)} \beta_1^{(k,i)} C_L^i}{1 + \sum_{i=1}^m \sum_{l=1}^m \beta_m^{(k,i)} (C_L^i)^m + \sum_{l=1}^m \sum_{i=1}^m \beta_m^{(k,l)} (C_{L'}^l)^m}. \quad (123)$$

В приведенных уравнениях  $z_M, z_L, z_i$  — заряды свободных ионов М и лигандов L, L';  $\kappa_{\Sigma M}^{(k)}$  и  $\kappa_M^{(k')}$  — соответственно суммарный коэффициент распределения компонента М и коэффициент распределения  $k$ -го свободного катиона;  $C_L^i, C_{L'}^l$  — концентрации  $i$ -го и  $l$ -го лигандов;  $\beta_1^{k,i}$  — суммарная концентрационная константа устойчивости первого порядка комплекса  $k$ -го свободного катиона с  $i$ -м лигандом;  $\beta_m^{k,i}$  и  $\beta_m^{k,l}$  — интегральные концентрационные константы устойчивости комплексов  $k$ -го свободного катиона с  $i$ -м и  $l$ -м лигандами, причем число лигандов в комплексах равно  $m$ .

Рассматриваемый случай является наиболее сложным случаем сорбции миграционных форм 1-го класса. Уравнения, описывающие изменения концентраций сорбирующихся миграционных форм в жидкой и твердой фазах, можно получить исходя из уравнений (95), (96) и (117):

$$\bar{C}_c^{(k)}(l, t) = 0,5 \left\{ \Phi_{Mk}^{-1} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_M^{(k)})}{2 \sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_M^{(k)})}} \right) + \sum_{i=1}^m \left[ \alpha^{(k,i)} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_{ML}^{(k,i)})}{2 \sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_{ML}^{(k,i)})}} \right) \right] \right\}, \quad (124)$$

$$q_M^{(k)}(l, t) = 0,5 C_{\Sigma M}^{(k)} \left\{ \kappa_M^{(k)} \Phi_{Mk}^{-1} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_M^{(k)})}{2\sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_M^{(k)})}} \right) + \sum_1^i \left[ \kappa_{ML}^{(k,i)} \alpha^{(k,i)} \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut / (1 + \kappa_{ML}^{(k,i)})}{2\sqrt{D_L^* t / (1 + \kappa_{ML}^{(k,i)})}} \right) \right] \right\}. \quad (125)$$

Соответствующие значения  $\kappa_{ML}^{(k,i)}$  определяются по уравнениям (122) и (123).

4-й случай характерен для сорбции лигандов, являющихся продуктами диссоциации слабых многоосновных кислот (подкласс В, группа 2, подгруппа с), когда остальными диссоциатами можно пренебречь. В загрязненных подземных водах современного состава распространена сорбция лигандов типа  $L^-$ ,  $HL^-$ ,  $H_2L^-$ ,  $H_3L^-$ . При этом аналитическая концентрация компонента практически равна концентрации соответствующего лиганда. Коэффициент распределения каждого лиганда равен  $\kappa = q/C$ . Уравнения изменения концентрации лигандов в потоке совпадают по форме с уравнениями (95) и (96).

5-й случай также типичен для миграционных форм II класса. Наибольшее распространение в водах имеет совместная сорбция анионов-лигандов типа  $HL^-$ , и  $L^{2-}$ ,  $H_2L^-$  и  $HL^{2-}$ , а также  $H_3L^{2-}$  и  $H_2L^{2-}$  ( $L$  – анион слабой многоосновной кислоты); другими лигандами можно пренебречь.

Для сорбирующихся лигандов  $HL^-$  и  $L^{2-}$  уравнение суммарного коэффициента распределения имеет вид

$$\kappa_{\Sigma} = \frac{G_{L^{2-}} + G_{HL^-}}{C_{L^{2-}} (1 + C_{H^+}/K_{a_2})} = \frac{\kappa_{L^{2-}} + \kappa_{HL^-} C_{H^+} / K_{a_2}}{1 + C_{H^+}/K_{a_2}}. \quad (126)$$

Тогда коэффициент распределения лиганда  $HL^-$  равен

$$\kappa_{HL^-} = \kappa_{\Sigma} \left( \frac{K_{a_2}}{C_{H^+}} + 1 \right) - \frac{K_{a_2}}{C_{H^+}} \kappa_{L^{2-}}. \quad (127)$$

Суммарный коэффициент распределения сорбирующейся пары  $H_2L^-$  и  $HL^{2-}$  также можно выразить через коэффициенты распределения отдельных лигандов:

$$\begin{aligned} \kappa_{\Sigma} &= \frac{G_{HL^{2-}} + G_{H_2L^-}}{C_{L^{3-}} (C_{H^+}/K_{a_3} + C_{H^+}^2/K_{a_2} K_{a_3})} = \\ &= \frac{\kappa_{HL^{2-}} C_{H^+} / K_{a_3} + \kappa_{H_2L^-} C_{H^+}^2 / K_{a_2} K_{a_3}}{C_{H^+} / K_{a_3} + C_{H^+}^2 / K_{a_2} K_{a_3}} \end{aligned} \quad (128)$$

или

$$\kappa_{\Sigma} = \frac{\kappa_{HL^{2-}} + \kappa_{H_2L^-} C_{H^+} / K_{a_2}}{1 + C_{H^+} / K_{a_2}}. \quad (129)$$

Для анионов-лигандов  $H_3L^-$  и  $H_2L^{2-}$  можно записать

$$\begin{aligned} \kappa_{\Sigma} &= \frac{G_{H_3L^-} + G_{H_2L^{2-}}}{C_L \cdot (C_{H^+}^2/K_{a_3}K_{a_4} + C_{H^+}^3/K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4})} = \\ &= \frac{\kappa_{H_3L^-} \cdot C_{H^+}^3/K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4} + \kappa_{H_2L^{2-}} \cdot C_{H^+}^2/K_{a_3}K_{a_4}}{C_{H^+}^2/K_{a_3}K_{a_4} + C_{H^+}^3/K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \end{aligned} \quad (130)$$

или

$$\kappa_{\Sigma} = \frac{\kappa_{H_3L^-} \cdot C_{H^+}/K_{a_2} + \kappa_{H_2L^{2-}}}{1 + C_{H^+}/K_{a_2}} \quad (131)$$

В приведенных уравнениях  $G_{L^{2-}}$ ,  $G_{HL^-}$ ,  $G_{HL^{2-}}$ ,  $G_{H_2L^-}$ ,  $G_{H_3L^-}$  и  $G_{H_2L^{2-}}$  — содержание сорбированных лигандов  $L^{2-}$ ,  $HL^-$ ,  $HL^{2-}$ ,  $H_2L^-$ ,  $H_3L^-$  и  $H_2L^{2-}$  в твердой фазе;  $C_L$  — концентрация лиганда  $L$  в жидкой фазе;  $\kappa_{L^{2-}}$ ,  $\kappa_{HL^-}$ ,  $\kappa_{HL^{2-}}$ ,  $\kappa_{H_2L^-}$ ,  $\kappa_{H_3L^-}$ ,  $\kappa_{H_2L^{2-}}$  — коэффициенты распределения соответствующих лигандов. Таким образом, уравнения (127), (129) и (131) позволяют определить индивидуальные коэффициенты распределения сорбирующихся лигандов.

Изменение концентрации каждого сорбирующегося лиганда в жидкой и твердой фазах одномерного потока описывается уравнениями (95) и (96) при соблюдении аддитивности их сорбции. Тогда изменение суммарного содержания сорбирующихся лигандов можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{\Sigma}(l, t) &= 0,5 \left[ (C_{\Sigma}^0 - C_1^0) \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_2)}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_2)}} \right) + \right. \\ &\left. + C_1^0 \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_1)}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_1)}} \right) \right] \end{aligned} \quad (132)$$

$$\begin{aligned} q_{\Sigma}(l, t) &= 0,5 \left[ \kappa_2 (C_{\Sigma}^0 - C_1^0) \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_2)}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_2)}} \right) + \right. \\ &\left. + \kappa_1 C_1^0 \operatorname{erfc} \left( \frac{l - ut/(1 + \kappa_1)}{2\sqrt{D_L^* t/(1 + \kappa_1)}} \right) \right] \end{aligned} \quad (133)$$

при  $C_{\Sigma}^0 = C_1^0 + C_2^0$ . В приведенных уравнениях  $C^0$ ,  $C_1^0$ ,  $C_2^0$  — соответственно начальное суммарное содержание компонента, начальные концентрации первого и второго сорбирующегося лиганда;  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — коэффициенты распределения первого и второго лигандов. Коэффициенты распределения  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  определяются по уравнениям (127), (130) или (131).

6-й случай соответствует сорбции миграционных форм подкласса С. Среди последних наибольшее значение имеет сорбция электронейтральных комплексов, являющихся молекулами слабых кислот, в подземных водах с низкими рН. Коэффициенты их распределения  $k$  находят из уравнений изотермы Генри или Фрейндлиха. Изменение концентраций в одномерном потоке происходит в соответствии с уравнениями (95) и (96).

7-й случай типичен для миграционных форм II класса. Здесь возможны два варианта: 1) ингредиент устойчив в данных термодинамических условиях; 2) ингредиент подвергается деструкции. В условиях отсутствия процессов деструкции изменение концентраций ингредиентов в потоке описывается уравнениями (95) и (96), причем значение  $k$  рассчитывают исходя из уравнений изотермы Фрейндлиха или Генри.

В условиях активизации деструкции необходимо учитывать кинетику этого процесса. Как показали исследования ряда авторов [10, 188, 317], процесс деструкции большинства соединений II класса описывается уравнением кинетики первого порядка:

$$\partial C/\partial t = C_0 \exp(-\alpha t). \quad (134)$$

Тогда для начальных и граничных условий (91)–(93) решение системы уравнений (87)–(90) совместно с уравнением (134) приводит к следующему уравнению [188]:

$$C_{(t,t)} = \exp\left[-\frac{\alpha l(1+\kappa)}{u}\right] f\left(l - \frac{ut}{1+\kappa}\right), \quad (135)$$

где  $f(l - ut/(1+\kappa))$  – единичная функция. В уравнениях (134) и (135)  $\alpha$  – коэффициент скорости деструкции. Учет деструкции правомерен в тех случаях, когда [188]

$$t \geq \alpha^{-1} \ln(0,1\kappa^{-1} + 1,1). \quad (136)$$

Итак, рассмотренные выше материалы показывают, что при исследовании сорбции любого ингредиента необходим дифференцированный подход. Значимость сорбции ингредиента существенно зависит от качественно-количественного состава его миграционных форм. В связи с этим современные модели миграции, осложненной сорбцией, не могут быть применены в своем первоначальном виде. Они требуют соответствующей трансформации с учетом природы ингредиента и гидрогеохимических условий его миграции.

#### 4. Закономерности сорбции миграционных форм ингредиентов в метаморфизованных водах

Обзор публикаций по проблеме прогноза загрязнения подземных вод показывает, что закономерности сорбции ингредиентов в водоносном пласте как функция природно-техногенных гидрогеохимических условий практически не изучены. Получаемые экспериментальные значения не привязаны к определенным начальным и граничным физико-химическим условиям пласта. Полностью не исследована сорбция ингредиентов техногенными осадками. При этом не принимается во внимание состав сорби-

руемых геохимически значимых миграционных форм ингредиента. С момента опубликования монографии "Физико-химические процессы в подземных водах" [212], где мы впервые обратили внимание на необходимость учета состава сорбируемых миграционных форм, лишь в работах Б. Великова и П. Пенчева [136, 166] этот вопрос нашел дальнейшее развитие.

Разнообразие качественного состава ингредиентов в подземных водах диктует необходимость изучения сорбции тех из них, которые принимают участие в сложившихся в эпоху техногенеза глобальных природно-техногенных геохимических циклах. Как отмечалось в главе I, такие циклы характерны для тяжелых металлов и пестицидов, которые отличаются токсичностью и низкими ПДК. Поэтому данный раздел в основном посвящен сорбции указанных ингредиентов.

Исследования сорбции тяжелых металлов и пестицидов в лабораторных и натуральных условиях, а ПАВ и углеводородов нефти и нефтепродуктов пока лишь в лабораторных условиях ранее были направлены главным образом на получение параметров их равновесной сорбции. Изучение сорбции ПАВ и углеводородов нефти и нефтепродуктов в последние годы в основном стимулировалось стремлением решить проблему повышения нефтеотдачи продуктивных пластов в условиях энергетического кризиса. Так, 70% выпускаемых неионогенных и анионных ПАВ используется в указанных целях в нефте- и газодобывающей промышленности. Из полученных к настоящему времени материалов видно, что сорбция рассматриваемых ингредиентов основными литологическими разностями водоносных пород происходит в достаточно больших размерах. Однако эти данные не отвечают требованиям, предъявляемым миграционными моделями.

**Сорбция тяжелых металлов.** Закономерности сорбции тяжелых металлов нами изучались как в лабораторных, так и в натуральных условиях. Лабораторные эксперименты проводились на основных литологических разностях хорошо проницаемых пород зоны аэрации и водоносных горизонтов, мономинеральных глинах — гумбрине (~98% монтмориллонита) и каолине (~95% каолинита). Гранулометрический состав сорбентов представлен в табл. 30. По данным таблицы образцы пород в основном различаются по содержанию фракций пыли и глины. Материалы таблицы свидетельствуют о преобладании кварца в песчаных фракциях супесей и песков. Состав глинистых минералов определяли методами рентгеноструктурного (фракции  $< 0,005$  и  $< 0,001$  мм), электронно-микроскопического и дериватографического анализов (фракции  $< 0,01$ ,  $< 0,005$  и  $< 0,001$  мм). Частицы фракции  $< 0,01$  мм супесей и мелкозернистого песка имели гидрослюдистый и монтмориллонитовый состав, а разнозернистого песка — каолинито-гидрослюдистый состав. Фракция  $< 0,005$  мм супесей характеризуется гидрослюдисто-монтмориллонито-каолинитовым составом, песков — гидрослюдисто-каолинито-монтмориллонитовым составом. Фракция тонкой глины ( $< 0,001$  мм), супесей и песков в основном представлена частицами гидрослюды и монтмориллонита.

Исследования сорбции свободных ионов тяжелых металлов проводились из растворов  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с  $\mu = 0,001 \div 5,0$  и pH 4. Сорбция гидроксокомплексов изучалась из растворов указанных

Таблица 30

## Гранулометрический состав пород

Порода	Гигроскопическая влажность, %	Содержание частиц (%) при размерах, мм										
		> 10	10—5	5—2	2—1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	< 0,005
Каолин	1,02						0,07	0,02	—	15,47	12,73	71,71
Гумбрин	14,72						0,06	0,03	—	9,55	7,84	82,52
Супесь мелкопесчаная	0,49					8,66	23,16	37,22	20,82	4,16	0,54	5,44
Супесь грубопесчаная	0,61					15,98	48,62	10,10	14,52	3,87	1,25	5,66
Са-песок	0,09				0,21	7,51	68,88	13,39	7,66	0,96	0,26	1,13
Песок разнo-зернистый	0,18	0,10	0,40	0,40	3,40	23,80	55,40	13,30	2,00	0,40	0,50	0,30
Песок мелкозернистый	0,33		0,90	0,40	0,30	0,10	10,60	79,00	7,50	0,60	0,30	0,30

Таблица 31

Значения коэффициентов распределения свободных ионов тяжелых металлов для пород различного минералогического и литологического состава

Ион	Условия эксперимента	Ионная сила вод	Глина		Супесь			Песок		
			гумбрин	каолин	Са-супесь	мелкопесчаная	грубопесчаная	Са-песок	разнозернистый	тонкозернистый
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pb <sup>2+</sup>	Динамические	0,0004–0,002							17,3 ± 1,0	118 ± 9,0
	Статические	0,002	4190*	132*						
	”	0,01–0,25			443–277	453–287	249–179	74,1–38,1		
	”	0,25–1,0			277–162	287–141	179–148	38,1–19,5		
Cu <sup>2+</sup>	Динамические	0,001–0,02	3162*	224*					27,7 ± 1,4	26,1 ± 1,4
	”	0,01							12,5 ± 0,7	
	Статические	0,01–0,25			1103–380	1028–510	875–420	294–63,9		
Zn <sup>2+</sup>		0,25–1,0			380–240	510–418	421–317	63,9–48,9		
		0,002	23323 ± 1110	207 ± 23,5						
	Динамические	0,002–0,010							20,2 ± 0,8–7,0 ± 0,2	
Ni <sup>2+</sup>	Статические	0,01–0,25			1300–390	932–456	785–409	180–81,1		
	”	0,25–1,0			390–210	456–308	409–219	81,1–30,6		
		0,002	14450*	178*	645,6 ± 81,9					45,6–2,2
	Динамические	0,010							12,0*	

Таблица 31 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mn <sup>2+</sup>	Статические	0,01–0,25			550–300	705–444	565–396	125–50,0		
	”	0,25–1,0			300–208	444–200	396–235	50,0–36,7		
	Динамические	0,006–0,010	5365±254	152±3,5					6,9 ± 0,7 ÷ ÷ 3,7 ± 0,4	
	Статические	0,01–0,25			427–263	525–331	269–229	63,1–31,7*		
Co <sup>2+</sup>	”	0,25–1,0			263–159	331–151	229–159	31,7–20,0*		
	Динамические	0,010								10,0
	Статические	0,01–0,25			794–372*	832–437*	759–446	126–63,1*		
Cd <sup>2+</sup>	”	0,25–1,0			372–200*	437–224*	446–316*	63,1–27,5*		
	Динамические	0,010								3,0
	Статические	0,010–0,25			661–331	692–417	602–398	100–52,5		
Fe <sup>2+</sup>	”	0,25–1,0			331–191	417–204	398–263	52,5–25,1*		
	Динамические	0,010								5,5
	Статические	0,01–0,25			479–282	562–363	346–275	75,9–39,8*		
	”	0,25–1,0			282–166	363–166	275–191	39,8–20,9		

\* Величины получены на основе зависимости  $\kappa_M = f(I)$ .

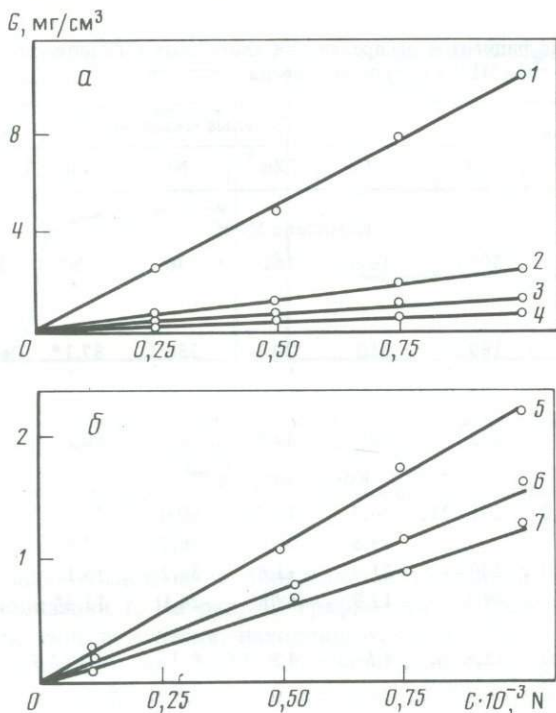


Рис. 39. Зависимость сорбции свободных ионов цинка (а) и меди (б) от исходной концентрации на гумбрине (1), каолине (2), Са-супеси (3), Са-песке (4), супеси мелкопесчаной (5), песке мелкозернистом (6) и разнотернистом (7)

солей при pH 6,9. Сорбция хлоридных комплексов исследовалась из растворов NaCl и CaCl<sub>2</sub> с  $\mu = 1 \div 5$ . Концентрации каждого металла в исходном растворе были равны 10, 20 и 30 мг/л. Эксперименты проводились в статических и динамических условиях ( $u = 1,1 \div 136$  м/сут) при температуре  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  по методике, изложенной в монографии [212].

На рис. 39 изображены графики зависимости сорбции свободных ионов Zn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> от их концентрации на породах различного литолого-петрографического состава. Графики показывают прямую зависимость сорбции от концентрации и суммарного содержания фракций глины и пыли. Отмеченная зависимость также иллюстрируется материалами табл. 31 и 32, в которых приведены впервые полученные значения  $K_d$  для свободных ионов, гидроксокомплексов и хлоридных комплексов Cu, Pb, Zn, Mn (II), Fe (II), Ni, Co и Cd. Величины  $K_d$  рассчитывались по соответствующим уравнениям второго раздела настоящей главы. Полученные результаты показывают возрастание сорбции перечисленных миграционных форм при переходе от гидрослюд к монтмориллониту и от разнотернистых песков к глинам.

В связи с тем, что загрязненные подземные воды характеризуются широким диапазоном изменения pH и минерализации, особую актуальность

Таблица 32

Значения коэффициентов распределения хлоридных и гидроксокомплексов тяжелых металлов типа  $ML^+$  для супесей и песка

Порода	Ионная сила	Тяжелые металлы						
		Pb	Cu	Zn	Ni	Mn	Co	Fe(II)
Комплекс $MOH^+$								
Супесь мелко-песчаная	0,01	3019	1640	161	546	209*	159*	1380*
Супесь грубо-песчаная	0,01	1891	650	70,1	250	87,1*	63,1*	398*
Са-песок	0,01	428	246	47,9	79,4	60,2	52,5	159
Комплекс $MSI^+$								
Са-супесь	0,5–5,0	261–251	26,3–19,8	10,7–7,6	60,0–46,9	25,1–17,4		39,8–33,1
Супесь мелко-зернистая	0,5–5,0	200–89,1	21,9–17,9	11,6–4,7	34,2–24,1	15,1–11,2*		24,0–16,6*
Са-песок	0,5–5,0	15,8–8,4	4,5–3,4	4,8–1,6	6,3–2,9	4,2–2,5		6,0–3,9

\* Величины получены интерполяцией зависимости  $lg \kappa = f(lg \beta)$ .

приобретают исследования зависимости  $\kappa$  от pH и ионной силы вод  $\mu$ . На рис. 40 показана зависимость сорбции свободных ионов цинка и никеля породами различного литологического и минералогического состава. Графики четко отражают количественное увеличение сорбции при  $pH \text{ const}$  от песков к супесям и глинам. Зависимость  $\kappa = f(pH)$  наблюдается в интервале pH 1–3,5 (4,5). При  $pH > 4$  кривые выполаживаются. Поскольку вид сорбата не менялся (т.е. сорбировались только свободные ионы) количественное изменение сорбции следует отнести за счет изменения качества поверхности сорбента. На рис. 41 представлены графики функции  $lg \kappa = f(\mu^{1/2})$  для сорбции свободных ионов свинца, никеля, меди и цинка. На графиках выделяются три основные области. Первая область соответствует  $\mu \leq 0,01$ , когда происходит резкое уменьшение  $\kappa$  с увеличением  $\mu$ . Вторая область с  $\mu = 0,01 \div 0,25$  отличается незначительным варьированием  $\kappa$ . Третья область с  $\mu > 0,25$  характеризуется постепенным уменьшением  $\kappa$  с возрастанием ионной силы вод. То же самое подтверждается и данными табл. 31. Таким образом,  $\kappa$  меняется с изменением минерализации загрязненных подземных вод.

Рассмотренные данные показывают, что при прочих равных условиях сорбция на одной и той же породе обуславливается природой сорбируемого свободного иона. Следовательно, ее интенсивность должна быть функцией внутренних факторов комплексообразования. Всесторонний анализ материалов свидетельствует о том, что сорбция свободных ионов тяжелых

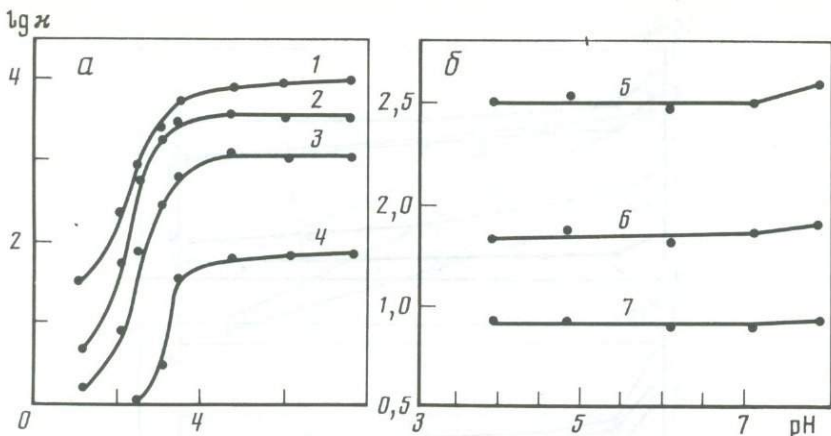


Рис. 40. Зависимость коэффициентов распределения свободных ионов цинка (а) и никеля (б) от рН и минералогического состава пород

1 – гумбрин; 2 – каолин; 3 – Са-супесь; 4 – Са-песок; 5 – супесь грубопесчаная; 6 – песок мелкозернистый; 7 – песок разномзернистый; ионная сила вод равна 0,002 (а) и 1,00 (б)

металлов в значительной мере определяется величиной их суммарного потенциала ионизации  $I$ . На рис. 42 графически изображена зависимость  $\lg \kappa = f(I)$  для супеси и песка, находившихся в контакте с растворами, имеющими  $\mu$  от 0,001 до 1,0. Рисунок подтверждает сделанный вывод.

Зависимость коэффициента распределения свободных ионов тяжелых металлов от суммарного потенциала ионизации имеет большое научно-практическое значение. Она открывает возможность, применив принцип интерполяции, получить величины  $\kappa$  свободных ионов тяжелых металлов, близких по своим свойствам, без проведения в полном объеме экспериментальных исследований. Этим мы воспользовались прежде всего в отношении так называемой группы переходных металлов. На основе экспериментальных данных по сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  были получены значения  $\kappa$  для  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (см. рис. 42, табл. 31). По интенсивности сорбции указанные катионы располагаются в ряд:



Как установлено в главе IV, значительная часть тяжелых металлов мигрирует в загрязненных подземных водах в виде гидроксокомплексов. В связи с этим нами была проведена серия экспериментов по сорбции комплексных катионов  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{NiOH}^+$  и  $\text{PbOH}^+$  с супесями и песками различной зернистости. При расчетах  $\kappa_{\text{MOH}^+}$  использовали уравнение (114). Полученные результаты представлены на рис. 43 и в табл. 32.

Сопоставление данных табл. 31 и 32 показывает, что сорбция свинца и железа на супесях и песках характеризуется  $\kappa_{\text{MOH}^+} > \kappa_{\text{M}^{2+}}$ . Такая же тенденция отмечается и при сорбции меди на супеси мелкопесчаной. В остальных случаях  $\kappa_{\text{M}^{2+}} > \kappa_{\text{MOH}^+}$ .

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что изменение селективности сорбции в ряду гидроксокомплексов тяжелых металлов

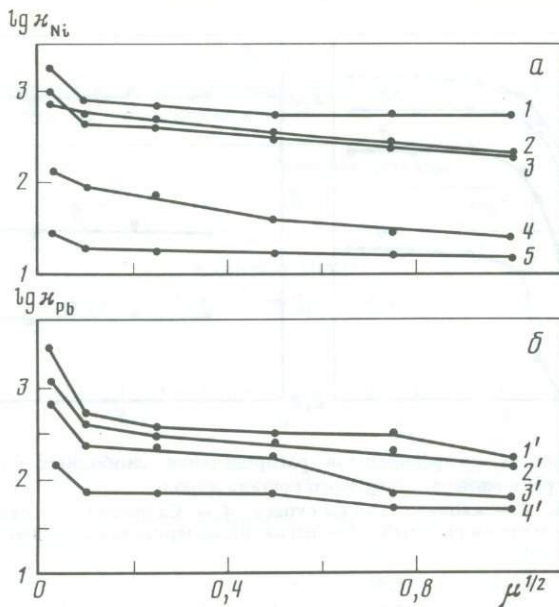


Рис. 41. Зависимость коэффициентов распределения свободных ионов никеля (а) и свинца (б) от ионной силы вод

1, 1' - супесь мелкопесчаная; 2, 2' - Са-супесь; 3, 3' - супесь грубопесчаная; 4, 4' - Са-песок; 5 - песок разнозернистый

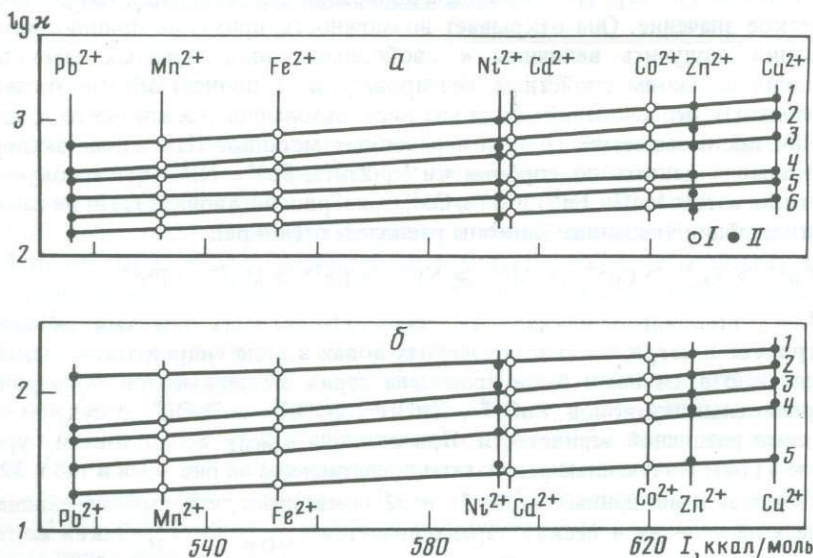


Рис. 42. Зависимость коэффициентов распределения свободных ионов тяжелых металлов от их суммарного потенциала ионизации

а - Са-супесь; б - Са-песок; ионная сила вод: 1 - 0,001; 2 - 0,01; 3 - 0,10; 4 - 0,25; 5 - 0,50; I - теоретические данные, II - экспериментальные

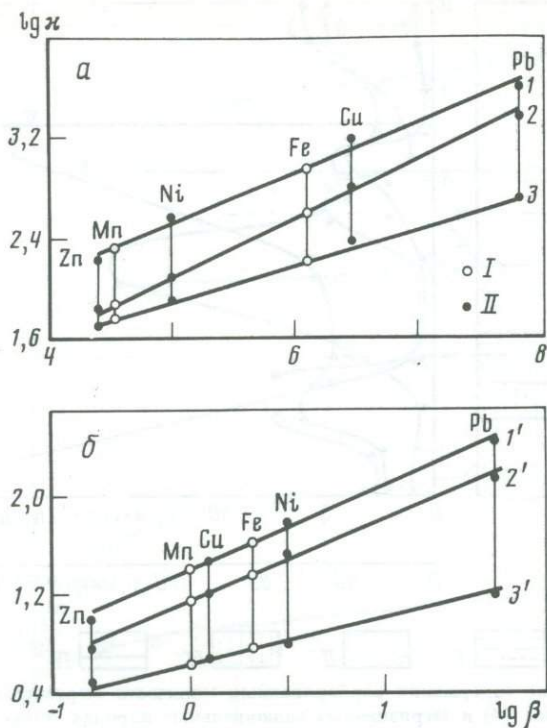


Рис. 43. Зависимость коэффициентов распределения гидроксокомплексов (а) и хлоридных комплексов (б) тяжелых металлов типа  $ML^+$  от величины констант их устойчивости

Ионная сила вод:  $1', 2', 3' - 0,5$ ;  $1, 2, 3 - 0,01$ ; породы:  $1, 2' -$  супесь мелкопесчаная;  $2 -$  супесь грубопесчаная;  $3, 3' -$  Са-песок;  $1' -$  Са-супесь.  $I -$  теоретические данные,  $II -$  экспериментальные

определяется устойчивостью комплексного катиона. На рис. 43 приведена зависимость  $\lg \kappa$  от логарифма интегральной константы устойчивости катионов  $MOH^+$ . Она достаточно универсальна и имеет большое научно-практическое значение. Указанная зависимость позволяет получить  $\kappa_{MHO^+}$  отдельных тяжелых металлов путем интерполяции при минимальном объеме экспериментальных исследований. Таким образом, нами были определены значения  $\kappa$  для гидроксокомплексов марганца (II), железа (II) и кобальта (см. рис. 43, табл. 32). По селективности сорбции на дисперсных породах катионы гидроксокомплексов образуют следующий ряд:



Сорбция катионов  $CuCl^+$ ,  $ZnCl^+$ ,  $NiCl^+$  и  $PbCl^+$  нами изучалась на растворах  $NaCl$  и  $CaCl_2$  с ионной силой, равной 0,01 и 0,5 при pH 4,0. При обработке экспериментальных данных использовали уравнение (114). Полученные результаты представлены на рис. 43 и в табл. 32. Сопоставление материалов табл. 31 и 32 свидетельствует о том, что сорбция катионов типа  $MS^+$  отличается наименьшей селективностью по сравнению с сорбцией сво-

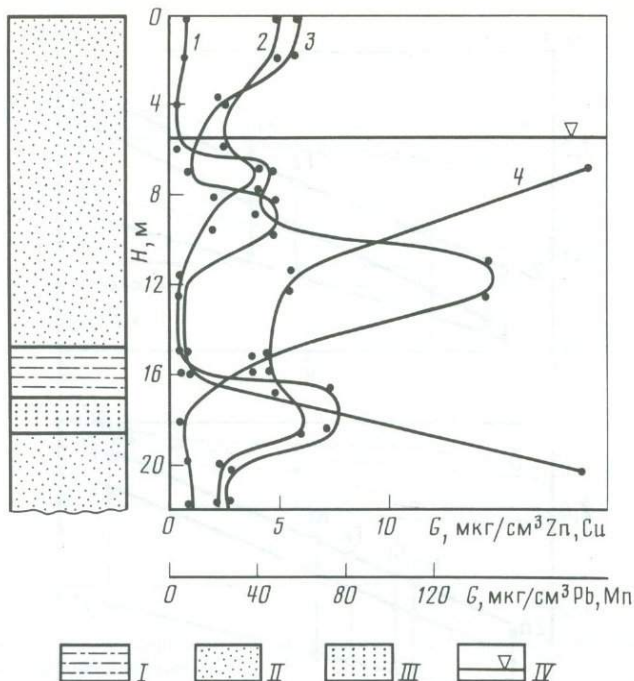


Рис. 44. Изменение содержания сорбированных количеств марганца (1), меди (2), цинка (3) и свинца (4) в загрязненных аллювиальных породах зоны аэрации и горизонта грунтовых вод по глубине их залегания

I – супесь; II, III – соответственно песок тонко- и крупнозернистый; IV – положение уровня грунтовых вод

бодных ионов и гидроксокомплексов. В пределах самого ряда хлоридных комплексных катионов селективность сорбции зависит от их константы устойчивости, как и в случае гидроксокомплексов. Указанная зависимость дает возможность применять принцип интерполяции для нахождения неизвестных значений  $K_{MC}^+$ . Таким способом нами были определены величины  $K$  для  $MnCl^+$  и  $FeCl^+$ . В целом ряд селективности сорбции хлоридных комплексов дисперсными породами имеет следующий вид:



В связи с изложенным большое значение имеют материалы натуральных наблюдений, показывающих действительную роль сорбции в формировании техногенных геохимических аномалий тяжелых металлов. На рис. 44 представлены данные послойного определения сорбированных количеств марганца (II), меди, цинка и свинца, находившихся в контакте с загрязненными атмосферными осадками и грунтовыми водами сульфатного типа. Миграция марганца (II) в основном осуществлялась в виде  $Mn^{2+}$  (70–78%) и  $MnSO_4^0$  (19–24%). Для остальных ингредиентов были характерны металлоорганические соединения (15–98%), гидроксокомплексы  $MOH^+$  (5–55%), сульфатные комплексы (2–19%) и свободные ионы (0–50%). На рис. 44 отмечаются два максимума: первый вблизи зеркала грунтовых вод,

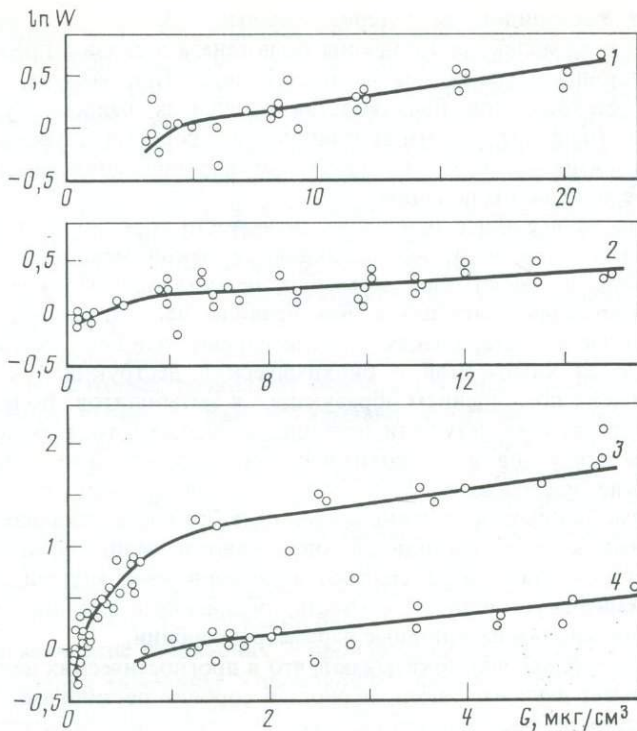


Рис. 45. Зависимость сорбции свободных ионов марганца (1) и металлоорганических комплексов свинца (2), цинка (3) и меди (4) от логарифма содержания (в %) фракции пыли в водоносных песках и супесях

указывающий на поступление рассматриваемых ингредиентов из загрязненных атмосферных осадков, второй — в водоносных породах. Причем второй максимум приурочен к супесям и тонкозернистым пескам, отличающимся высоким содержанием фракции пыли как основной сорбирующей фракции. Зависимость сорбции от содержания фракции пыли в дисперсных породах подтверждает рисунок 45. Они отражают сорбцию свободных ионов марганца (II) и металлоорганических комплексов меди, цинка и свинца.

По данным послойного определения сорбированных количеств рассматриваемых ингредиентов и их концентраций в загрязненных подземных водах с  $\mu = 0,04 \div 0,05$  (сульфатного типа), полученным при опробовании скважин, находившихся в непосредственной близости от накопителя жидких отходов (20–50 м), были рассчитаны значения  $k$ . Использование материалов опробования таких скважин при длительном сроке эксплуатации накопителя позволяет считать, что породы и воды находились в состоянии динамического равновесия. Применяя уравнение (114), мы получили  $k$  для металлоорганических комплексов свинца, цинка и меди как приоритетных миграционных форм перечисленных ингредиентов. Они имеют следующие значения: 4,86, 0,77 и 0,26 соответственно. Каждая приведенная цифра является средней для выборки расчетных  $k$  при  $n = 141$ .

**Сорбция пестицидов** характерна главным образом для водоносных горизонтов и комплексов I подзоны техногенеза в связи с преобладанием инфильтрационного механизма их поступления. При закачке в глубокие горизонты сточных вод производства отдельных наиболее устойчивых пестицидов (например, *симм*-триазинов) их сорбция становится доминирующим физико-химическим процессом формирования ареалов загрязнения подземных вод II подзоны.

Несмотря на всеобщее признание значимости сорбции пестицидов как геохимического процесса, исследования ее закономерностей пока еще малочисленны и имеют ряд серьезных недостатков. Прежде всего это недостатки методического плана. Как правило, лабораторные эксперименты проводятся в нестерильных окислительных условиях, когда сорбция сопровождается химической и биохимической деструкцией и трансформацией, а также поглощением образующихся метаболитов. Большие ошибки возникают за счет летучести пестицидов. Кроме того, в экспериментах не соблюдаются условия их геохимической миграции. В настоящее время теоретические исследования динамики сорбции пестицидов, основанные на минимуме данных по статике и кинетике без учета механизма сорбции определенных классов пестицидов, опережают изучение закономерностей процесса. В результате разрабатываются миграционные модели, слабо отражающие химическую индивидуальность соединения и влияние гидрогеохимической обстановки на основные параметры сорбции.

Натурные наблюдения показывают, что в прогностических целях особую важность имеет изучение закономерностей сорбции пестицидов следующих классов: хлор- и фосфорорганических, производных карбаминовой и феноксиалкилукусусных кислот, мочевины, триазинов, амидов алифатических карбоновых кислот. Исследования кинетики сорбции в сочетании с ИК-спектрофотометрией и рентгенодифракционным анализом свидетельствуют о различных механизмах сорбции представителей указанных выше классов и решающей роли структурных особенностей молекул.

Для перечисленных выше пестицидов характерно два типа сорбции — физическая и химическая. Особенности сорбции определяются наличием в их молекуле таких функциональных групп, как гидроксильная, карбоксильная, карбонильная, аминогруппа и других заместительных групп, способных образовывать интермолекулярные связи, а также связей, обуславливающих их лиофильно-лиофобные свойства [47, 106, 206]. Физическая сорбция пестицидов происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил, образования водородных связей (сильные водородные связи типа  $\text{OH}\dots\text{O}$  и  $\text{OH}\dots\text{N}$ ), электростатического притяжения, диполь-дипольного взаимодействия. Она отличается минимальным периодом установления равновесия ( $\leq 15\text{--}20$  мин), низкими величинами теплового эффекта сорбции ( $-0,5 \div -2$  ккал/моль), значительной обратимостью (80–90% сорбированного пестицида десорбируется). Химическая сорбция сопровождается образованием химической связи пестицида с поверхностью породы, включая связи с обменными катионами глинистых минералов. Она характеризуется максимальным периодом установления равновесия ( $\geq 1$  ч), высокими (по абсолютной величине) значениями теплового эффекта сорбции (более  $-20$  ккал/моль) и необратимостью.

Экспериментальные исследования показывают, что нельзя провести

резкой границы между отдельными классами пестицидов по типу сорбции. Физическая сорбция наиболее типична для фосфорорганических пестицидов, химическая — для хлорорганических соединений. Для остальных пестицидов характерен смешанный тип сорбции, причем преобладание физической или химической сорбции при прочих равных условиях у них определяется качеством поверхности сорбента. Так, сорбция производных мочевины, карбаминовой и феноксиалкилуксусной кислот на глинистых минералах сопровождается образованием их комплексов с обменными катионами. В связи с этим необратимость сорбции зависит от устойчивости отмеченных комплексов, а следовательно, и от качественного состава обменных катионов.

В табл. 33 приведены основные показатели сорбции пестицидов различных классов, которые позволяют оценить главные закономерности рассматриваемого процесса. Как показывают многочисленные экспериментальные исследования, в том числе и автора, статика сорбции подавляющего большинства пестицидов аппроксимируется известным уравнением Фрейндлиха. Уравнение Генри применимо с относительной ошибкой 3–25% [10, 188, 300]. Значения константы скорости сорбции пестицидов варьируют в пределах  $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ сут}^{-1}$  [188].

По интенсивности сорбции на водоносных породах и породах зоны аэрации пестициды образуют следующий ряд:

Хлорорганические соединения > производные карбаминовой кислоты > производные мочевины > производные феноксикарбоновых кислот > амиды > фосфорорганические соединения.

В целом наблюдается общая тенденция: чем меньше растворимость пестицида в воде, тем больше его сорбция. Отмеченный выше сорбционный ряд отражает влияние химического состава и структуры пестицидов. Из данных табл. 33 следует, что более высокая интенсивность сорбции характерна для ароматических углеводородов из числа хлорпроизводных. Она постепенно убывает при сокращении числа атомов хлора и появлении в молекуле карбонильной группы, затем amino- и карбоксильной групп, наконец, нитрогруппы в сочетании с группами  $O=P-O$  и  $S=P-O$ .

Эксперименты на образцах различных литологических разностей дисперсных пород позволяют сделать вывод о прямой зависимости сорбции пестицидов от величины суммарной поверхности сорбентов. В связи с этим наблюдается следующий ряд изменения интенсивности сорбции (см. табл. 33):

Глины > суглинки > супеси > пески.

Интенсивность сорбции пестицидов при прочих равных условиях зависит от минералогического состава пород. Материалы табл. 33 свидетельствуют о существовании следующего ряда:

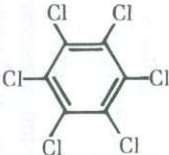
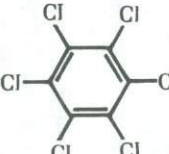
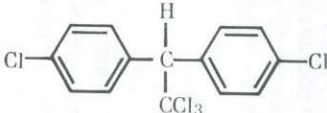
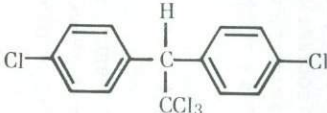
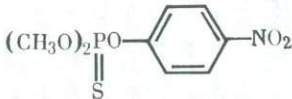
Монтмориллонит > гидрослюда > каолинит  $\gg$  кварц.

Для отмеченных выше пестицидов, способных образовывать комплексные соединения с обменными катионами глинистых минералов, наблюдается следующий ряд интенсивности сорбции в зависимости от их качественного состава:

$Fe > Ca > Na > H$ .

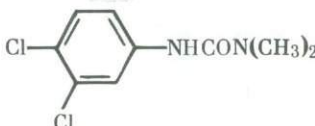
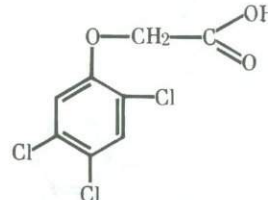
Таблица 33

## Параметры сорбции пестицидов породами

Сорбент	Пестицид	Структурная формула пестицида	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$\kappa$	$K_f$	$n$	Литература
Песок мелко- зернистый	Линдан		20	0,002	0,98–3,50			[243]
			20	0,005	1,56–2,13			Данные автора
Суглинок Супесь	ГХЦГ		20	0,002	1,82	13,5	2,00	[10]
			20	0,002	2,27	12,9	1,75	
			20	0,002	2,50*	1,66*	0,70*	
Песок мелко- зернистый	"	"	20	0,005	1,86			Данные автора
Суглинок	ДДТ		20	0,002	8,70–2,90	1,36	1,12	[187]
			20	0,002		1,00*	1,19*	
Супесь	"		20	0,002	2,59	3,7	3,1	[10]
			20	0,002	5,72–2,38	1,29	1,00	[187]
			20	0,002		2,52*	1,32*	
			20	0,002	2,63	2,10	0,94	[10]
			20	0,002	2,77*	2,71*	0,83*	
На-бентонит	Метафос		20			15,85	0,97	[261]
Са-бентонит	(метилпа- ратион)		20			13,65	0,60	
Fe-бентонит			20			35,71	0,68	

Na-бентонит	Тиофос		20			29,04	0,96	[261]
Ca-бентонит	(паратрион)		20			29,29	0,66	
Fe-бентонит			20			146,86	0,84	
Na-бентонит	Аминопа-		20			11,22	1,05	[261]
Ca-бентонит	ратион		20			10,50	0,87	
Песок мелко-	Севин		18-20	0,002	0,17			[21]
зернистый	(карбарил)							
Песок гли-	"		18-20	0,002	0,28			
нистый	"							
Супесь	"		18-20	0,002	0,85			
Суглинок	"		18-20	0,002	3,85			
Ca-бентонит	"		5	0,002		412,5	0,39	[247]
			18	0,002		206,3	0,40	
			30	0,002		94,88	0,39	
Суглинок	"		18	0,002		49,50	0,44	
тяжелый (кар-	"		30	0,002		24,75	0,43	[247]
бонаты 2,7%)								
Суглинок тя-	"		18	0,002		4125	0,93	
желый (кар-	"		30	0,002		3527	0,89	
бонаты 33,5%)								
Н-монтмо-	Пропанид		25	0,007	0,73			[106]
риллонит	"							
Каолинит	"		25	0,007	0,48			[106]
Н-монтмо-	3,4-ДХА		25	0,007	0,74			[106]
риллонит	"							
Каолинит	"		25	0,007	0,48			[106]

Таблица 33 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Песок (0,05–2 мм)	Диурон		18	0,001		0,20	0,82	[315]
Супесь	”		18	0,001		6,10	0,75	[315]
Глина песчаная	”		18	0,001		9,92	0,74	[315]
Песок (0,05–2 мм)	2,4,5-Т		18	0,001		0,20	0,82	[315]
Супесь	”		18	0,001		1,55	0,78	[315]
Глина песчаная	”		18	0,001		3,27	0,75	[315]
Суглинок тяжелый	”		5	0,02 CaSO <sub>4</sub>		1,96	1,09	[300]
			25	0,02 CaSO <sub>4</sub>		1,79	1,19	
			35	0,02 CaSO <sub>4</sub>		1,45	1,11	
		25	0,02 CaCl <sub>2</sub>		1,92	1,10		
		25	0,20 CaCl <sub>2</sub>		3,42	1,12		

\* Условия эксперимента динамические, в остальных случаях статические.

На примере экспериментальных данных В. Коскинена и Х. Ченга [300] видно, что при  $t = 25^\circ\text{C}$  увеличение в 10 раз концентрации кальция в растворе  $\text{CaCl}_2$ , содержащем пестицид 2,4,5-Т, приводит к возрастанию его сорбции в 1,8 раза ввиду повышения концентрации кальция в обменном комплексе тяжелого суглинка (см. табл. 37). Определенный интерес представляют данные этих авторов по сорбции того же пестицида тяжелым суглинком при  $t = 25^\circ\text{C}$  из 0,02 М растворов  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ . Они показывают, что анион  $\text{SO}_4^{2-}$  является в некотором роде конкурирующим лигандом в образовании комплекса 2,4,5-Т с обменным кальцием. В связи с этим интенсивность сорбции пестицида из раствора  $\text{CaSO}_4$  ниже, чем из раствора  $\text{CaCl}_2$ , где значимость хлорид-ионов как лигандов ничтожно мала. Отсюда следует, что при прочих равных условиях сорбция пестицидов, образующих комплексы с обменными катионами глинистых минералов, всегда будет ниже, если загрязненные воды содержат конкурирующие лиганды. В то же время для пестицидов, физически сорбирующихся дисперсными породами, особенно за счет образования водородных связей, отмечается инверсия приведенного выше ряда обменных катионов [263]. Из изложенного следует очень важный вывод, что сорбция физически сорбирующихся пестицидов протекает с большей интенсивностью в кислых и слабокислых водах, а химически сорбирующихся пестицидов — в нейтральных и слабощелочных водах.

В сорбции пестицидов важную роль играет температурный фактор. Как указывалось выше, сорбция пестицидов относится к числу экзотермических процессов и, следовательно, уменьшается с повышением температуры (см. табл. 33). Об этом однозначно свидетельствуют также эксперименты М. Али и др. [247] по сорбции севина на Са-бентоните в интервале температур  $5-18^\circ\text{C}$  и В. Коскинена, Х. Ченга [300] по сорбции 2,4,5-Т на тяжелом суглинке в интервале температур  $5-35^\circ\text{C}$ . Таким образом, сорбция пестицидов породами I подзоны техногенеза континентальной гидросферы протекает интенсивнее в гумидной зоне, чем в аридной.

Несмотря на то что в настоящее время получены материалы экспериментальных исследований и натуральных наблюдений за сорбцией пестицидов в водоносных горизонтах и комплексах, они недостаточны для поискового и нормативного прогнозирования. Необходимо изучение растворимости пестицидов различных классов и их метаболитов в загрязненных подземных водах основных химических типов и ее влияние на параметры сорбции. Первостепенное значение приобретают исследования закономерностей сорбции приоритетных метаболитов пестицидов.

Из изложенного выше следует, что в настоящее время прогнозирование сорбции ингредиентов и ее роли в формировании техногенных гидрогеохимических аномалий возможно лишь для загрязненных подземных вод I подзоны техногенеза. Это обусловлено тем, что полученные величины параметров сорбции соответствуют условиям  $t = 10 \div 30^\circ\text{C}$  и  $P = \text{const} = 0,1 \text{ МПа}$  общего давления. Отсюда вполне очевидно, что одной из основных задач будущих исследований является изучение сорбции ингредиентов, типичных для загрязненных подземных вод II и III подзон, как функции температуры и давления. Наряду с этим необходимо дальнейшее накопление фактических материалов по параметрам сорбции для условий I подзоны с учетом растущего спектра ингредиентов, поступающих в подземные воды.

**ОСОБЕННОСТИ  
ТЕХНОГЕННОЙ МЕТАМОРФИЗАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
В РАЙОНАХ РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО  
И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Исследования загрязнения окружающей среды, проведенные особенно в последнее десятилетие, показали, что основу глобальной экологической стратегии мирового сообщества составляет тенденция сокращения диспропорций между ростом масштабов инженерно-хозяйственной деятельности человека и пределом восстановительной способности биотехносферы в целом. Она реализуется в условиях возрастания значимости водных ресурсов в социально-экономическом развитии мира и охраны их от загрязнения и истощения.

Анализ большого эмпирического материала показывает, что наиболее существенные изменения качества подземных вод происходят в районах разработок месторождений энергетического сырья, в пределах промышленно-урбанизированных территорий, в регионах интенсивного развития сельскохозяйственного производства. Они различаются по спектру приоритетных техногенных факторов, интенсивности их воздействия, особенностям техногенной метаморфизации подземных вод, масштабам геохимических преобразований.

*Глава VI*

**ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ РЕГИОНОВ  
ДОБЫЧИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Согласно статистическим сводкам ООН [334], суммарная добыча энергетического сырья (не считая радиоактивного) превышает по абсолютным и стоимостным показателям добычу металлургического и остальных видов природного сырья. Так, в 1970 г. она составила 5,7 млрд. т, а в 1980 г. — 6,8 млрд. т. Ежегодно горнодобывающая промышленность перерабатывает более 30 млрд. т горных пород, причем 43% из них приходится на месторождения твердых горючих ископаемых (см. табл. 4). Добыча энергетического сырья отличается наиболее высокой экологической активностью, активным воздействием на природные гидрогеологические условия.

## 1. Подземные воды угольных месторождений и бассейнов

Угленосные формации занимают 15% территории континентов земного шара. Около 90% этой площади приходится на формации платформенного и субплатформенного типа, 10% — геосинклинального типа, где соответственно сосредоточено 60 и 40% мировых геологических запасов углей [78].

Отрицательные экологические последствия угледобычи относятся к числу глобальных и региональных явлений, что обусловлено как большой протяженностью и мощностью разрабатываемых угленосных формаций, так и высокой экологоемкостью применяемой технологии. В табл. 34 приведены общие сведения об угленосных формациях и технологии добычи угля по континентам. Из табл. 34 следует, что наибольшее воздействие на подземные воды при разработке углей отмечается в пределах северного полушария — в странах Европы, Азии и Северной Америки, где добывается 95% угля и применяется высокопроизводительная технология. В южном полушарии наиболее значительное влияние угольных разработок на подземную гидросферу наблюдается в Австралии.

Наибольшая масштабность указанного воздействия характерна для платформенных областей, где наряду с традиционным шахтным применяется и карьерный способ разработок, который преимущественно используется в бурогольных бассейнах. Для геосинклинальных областей, где в основном добывается каменный уголь, типична шахтная отработка месторождений. Карьерная отработка каменных углей (месторождений платформенного типа) широко развита лишь в США в связи с благоприятными горно-геологическими условиями. В нашей стране карьерный способ применяется при разработке Экибастузского каменноугольного бассейна геосинклинального типа, а в перспективе он будет использован для добычи каменного угля ряда месторождений Сибири и Средней Азии. В настоящее время карьерным способом в среднем добывается 50% угля, в том числе в ГДР и СССР — 40%, США, ФРГ, Австралии — 60% [78]. В последнее десятилетие в США и ряде стран ЕЭС в связи с энергетическим кризисом развивается подземная газификация низкосортных бурых и отдельных видов каменных углей.

**Изменение гидрогеохимических условий при отработке месторождений шахтным и карьерным способами.** Отработка угольных месторождений связана с извлечением на поверхность больших масс пустых пород, откачкой шахтных, карьерных и дренажных вод, эксплуатацией их накопителей, шламохранилищ углеобогажительных фабрик. При добыче каждой тысячи тонн угля шахтным способом на поверхность в среднем извлекается 100–115 м<sup>3</sup> пород. Карьерная добыча каждой тысячи тонн угля требует размещения 3,6 тыс. м<sup>3</sup> вскрышных пород [116]. Таким образом, на каждую 1000 т/год производительности угольных карьеров изымается 1000–1500 м<sup>2</sup>/год земельных угодий [1]. Карьеры отдельных угольных месторождений уже сейчас занимают площадь до 2 км<sup>2</sup>. Кроме того, большие площади отводятся под шламонакопители углеобогажительных фабрик. Наиболее мощные из них имеют шламохранилища площадью до 8 км<sup>2</sup>. Водоотлив из угольных шахт и карьеров зави-

Таблица 34

## Основные показатели разрабатываемых угольных месторождений континентов

Континент	Геологический возраст угленосной формации	Типы углей	Запасы (%) на 1982 г.		Глубина разработки, м		Основная технология добычи
			общие	разведанные	в настоящее время	в перспективе	
1	2	3	4	5	6	7	8
Европа	С	Каменный	62,8	77,0	350-1200	500-1500	Шахтная
			25,0	36,1			
	Р	"	18,6	2,2	100-750	200-900	"
			5,7	4,2			
	J	"	0,3	0,2	200-800	250-900	"
0,1			0,6				
Pg + N	Бурый	18,2	20,2	50-300	До 500	Карьерная, шахтная (частично)	
		9,4	16,8				
Азия	С	Каменный	17,1	43,1	200-900	300-1000	Шахтная, карьерная
			48,3	29,2			
	Р	"	39,8	23,2	350-800	400-1000	То же
			86,0	65,3			
	J	Каменный, бурый	28,0	28,1	100-300	200-400	"
99,3			96,8				
K	Каменный	10,3	0,5	300-700	400-800	"	
		29,0	0,8				
Pg + N	Бурый	4,8	5,0	100-400	300-600	Карьерная, шахтная	
		17,5	5,9				
Северная Америка	С	Каменный	17,6	30,8	500-1200	600-1500	То же
			26,3	33,9			
	Р	"	0,6	0,2	300-400	400-600	"
			0,7	0,9			
K	"	47,3	35,9	250-500	400-600	"	
		70,3	97,4				
Pg + N	Бурый	34,3	33,0	200-400	300-450	Карьерная, подземная газификация	
		66,5	63,3				
Южная Америка	С	Каменный	14,7	28,2			Шахтная
			0,4	0,8			
	K	"	21,3	20,5	300-500	400-600	"
0,6			1,3				

Таблица 34 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
	Pg + N	Бурый	64,0 2,2	51,3 2,4	200-300	400-600	Карьерная
Африка	P	Каменный	94,7 5,8	87,6 23,3	120-400	200-600	Шахтная
	Tг	”	2,2 45,0	5,4 54,3			”
	J	”	2,2 0,2	5,4 1,7			”
Австралия и Океания	P	Каменный	40,5 1,8	18,0 6,3	30-600	50-700	Карьерная, шахтная
	Tг	”	1,7 27,0	2,2 28,3			”
	Pg + N	Бурый	56,6 4,4	78,8 11,5	300-400	400-600	”

Примечания. 1. Таблица составлена по материалам [65, 78, 143, 157а, 220].  
2. В графах 4 и 5 в числителе – запасы по континенту, в знаменателе – по миру.

сит от геолого-гидрогеологических условий месторождений и варьирует в довольно широких пределах, 14–2300 м<sup>3</sup>/ч [32, 43, 87, 227].

Из изложенного следует, что формирование загрязненных подземных вод в пределах территории угольных разработок происходит на фоне региональных изменений уровня режима водоносных горизонтов и комплексов, приуроченных как к продуктивной толще, так и залегающим выше пустым породам. Применяя терминологию, предложенную Н.И. Плотниковым и А.А. Карцевым [174], мы выделяем здесь три зоны: I – зона ненарушенных природных условий, площадь которой сокращается в зависимости от применяемой технологии отработки месторождения; II – зона преимущественного развития техногенных процессов эжекционного типа; III – зона преобладания техногенных процессов инъекционного типа. Зона II образуется в результате работы осушительного дренажа. Размеры ее в плане и разрезе определяются особенностями угленосной формации и технологией отработки месторождения. Класс формации и ее структурные особенности обуславливают глубину, а следовательно, и способ отработки. В районе шахтных полей формируются депрессионные воронки площадью 100–3500 км<sup>2</sup>. Так, в районе шахт Западного Донбасса за 80-летний период угольных разработок сформировалась депрессионная воронка диаметром 400 км с глубиной депрессии 40 м. Для Подмосквового угольного бассейна характерна воронка депрессии размером 3000 км<sup>2</sup> при средней глубине 10–20 м. При отработке угольных месторождений открытым способом техногенное влияние на уровеньный режим подземных вод усиливается вплоть до полного дренирования отдельных водоносных горизонтов.

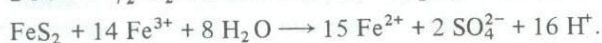
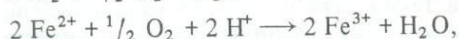
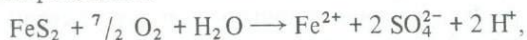
Зона III характеризуется следующими техногенными процессами, меняющими природную гидрогеологическую обстановку:

1) увеличением инфильтрационного питания за счет дополнительного поступления из накопителей шахтных и карьерных вод и жидкой фазы пульпы из шламохранилищ углеобогатительных комбинатов; атмосферных осадков в результате нарушения сплошности покрова слабопроницаемых отложений при вскрышных работах и изменения водопроницающих свойств пород в процессе их сдвижения при шахтной отработке месторождений; поверхностных вод вследствие инверсии режима поверхностных водоемов и водотоков (превращения их из естественных дрен в источники питания), а также сдвижения пород шахтных полей;

2) загрязнением подземных вод атмосферными осадками, содержащими продукты выщелачивания отвалов пустых пород, шахтными и карьерными водами, откачиваемыми в накопители и поверхностные водоемы и водотоки, сточными водами углеобогатительных комбинатов.

Из изложенного выше следует, что загрязнение подземных вод в основном происходит в III зоне. Во II зоне оно наблюдается в результате подтягивания более минерализованных вод нижележащих горизонтов в процессе эксплуатации дренажа и поступления продуктов метаморфизации осушенных пород. Из большого числа загрязняющих компонентов приоритетное значение здесь имеют продукты окисления пирита и сульфидных минералов тяжелых металлов, содержащихся в углях и пустых породах; сернокислотного выщелачивания алюмосиликатов и карбонатов пустых пород. Указанные процессы имеют место и в отвалах пустых пород. Окисление перечисленных минералов, как правило, усиливается с увеличением размеров зоны аэрации и площади отвалов пустых пород на поверхности.

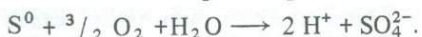
Как показывают результаты экспериментальных и натуральных исследований, окисление пирита и сульфидов тяжелых металлов химическое и биохимическое [54, 93, 115, 271, 321, 329, 346]. Окисление пирита проходит в три последовательные стадии, которые соответствуют следующим реакциям:



Окисление на первой стадии сопровождается выделением 1440 кДж/моль тепла, на второй — 102 и на третьей — только 11 кДж/моль. Первые две стадии катализируются мезофильными тионовыми бактериями, особенно вида *Thiobacillus ferrooxidans*, которые обычно присутствуют в отвалах пустых пород и дренажных водах. Скорость процесса определяет вторая стадия. Однако в натуральных условиях скорость процесса, как правило, лимитируется диффузией кислорода в отвалы и горные выработки, поступлением его с атмосферными осадками и поверхностными водами. Выделение больших количеств тепла приводит к повышению температуры внутри отвалов и созданию оптимальных условий для мезофильных микроорганизмов. Экспериментальные исследования М. Силвера и А. Тормы [329] показали, что биоокисление пирита культурой бактерий *Thiobacil-*

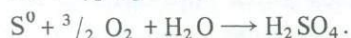
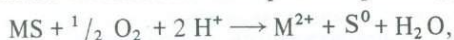
lus ferrooxidans при  $t = 30^{\circ}\text{C}$  сопровождается поглощением кислорода примерно на уровне 30 мг/ч и фиксацией  $\text{CO}_2$ . При этом перевод железа в растворенное состояние проходил со скоростью 3,211 мг/сут.

При разработке месторождений высокосернистых углей происходит окисление элементарной серы бактериями *Thiobacillus thiooxidans*:



По данным Г.И. Каравайко и др. [93], в этом процессе могут принимать участие также бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* и *Thiobacillus organophilus*.

Интенсивность поступления и спектр микрокомпонентов, попадающих в дренажные воды в результате биоокисления их сульфидов, обуславливаются как петрографическими, структурными и другими особенностями угленосных формаций, так и темпами разработки месторождений. Исследования советских ученых позволили установить следующее [102-103, 123, 154]. Значимость мышьяка, ртути, меди, свинца, цинка, никеля повышается при разработках каменных углей месторождений геосинклинального типа. Биоокисление сульфидов перечисленных элементов тионовыми бактериями происходит по схеме [271]:

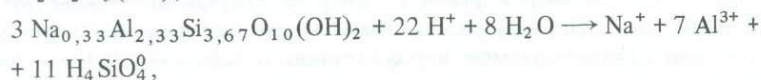
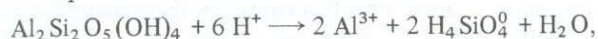


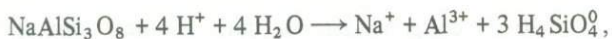
По экспериментальным данным М. Силвера и А. Тормы [329], оно характеризуется различной интенсивностью. В процессе биоокисления сульфидных минералов ртути, меди, никеля и свинца поступление в раствор перечисленных металлов (в мкг/сут) составило: ртуть 16, медь 300–500; никель 1400, цинк 36–48, свинец 4. Низкие величины для ртути связаны с ее антисептическими свойствами, для свинца — с выпадением в осадок англезита. Кроме того, в окислении сульфидных минералов тяжелых металлов участвует ион  $\text{Fe}^{3+}$ , образующийся при окислении пирита:



Обогащение дренажных вод и атмосферных осадков тяжелыми металлами и сульфатами сопровождается их значительным подкислением, в результате чего их pH снижается до 1,5–3,5. Указанные процессы носят не только региональный, но и глобальный характер, так как наблюдаются на угольных месторождениях любых континентов [226, 284, 295, 301, 327, 335, 338].

Формирование кислых дренажных вод и инфильтратов атмосферных осадков в отвалах пустых пород приводит к постепенному развитию сернокислотного выщелачивания алюмосиликатов и карбонатов пустых пород. Основными продуктами такого выщелачивания, участвующими в последующем загрязнении подземных вод, являются свободные ионы и комплексы алюминия и кремнекислота. Их главные источники — каолинит, монтмориллонит, полевые шпаты, давсонит:





Эти минералы типичны для угленосных формаций [102, 143].

Кислотность дренажных вод и инфильтратов атмосферных осадков, а следовательно, и содержание в них тяжелых металлов, кроме рассмотренных выше процессов, обуславливаются наличием или отсутствием в разрезе формаций карбонатов. Взаимодействие с карбонатами приводит к частичной их нейтрализации и повышению pH до 5–6. Отсюда следует, что более кислые дренажные воды и инфильтраты при прочих равных условиях образуются при разработке угленосных отложений палеоген–неогенового, юрского, пермского возраста (см. табл. 33), в которых карбонатные породы или отсутствуют или имеют подчиненное значение [78, 220].

При разработке угольных месторождений, обогащенных метаном, имеют место процессы дегазации пород и биоокисления метана бактериями *Methanomonas*:



Растворение  $\text{CO}_2$  в поровых водах сопровождается образованием гидрокарбонат-ионов.

Из изложенных выше материалов следует, что загрязнение подземных вод разрабатываемых угольных месторождений в основном происходит в результате поступления сульфатов, свободных ионов водорода, железа, алюминия, указанных выше других тяжелых металлов, мышьяка, кремнекислоты. При отработке глубокозалегающих угольных пластов девонского возраста дренажные воды содержат в большом количестве хлорид-ионы и имеют повышенную минерализацию 10–80 г/л. В последнее десятилетие в связи с увеличением темпов угледобычи в период энергетического кризиса с применением мощного горно-проходческого оборудования появились признаки загрязнения подземных вод нефтепродуктами и фенолами. Источником нефтепродуктов в дренажных водах являются технические масла, применяемые при обслуживании горно-шахтного и карьерного оборудования. Фенолы также поступают из технических масел. Дренажные воды в настоящее время содержат 1–50 мг/л нефтепродуктов. После очистки на очистных сооружениях их концентрация падает до 0,3–0,5 мг/л, но этого оказывается достаточно для загрязнения в первую очередь пресных подземных вод.

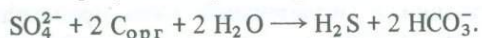
Поступление отмеченных выше ингредиентов приводит к изменению природной гидрогеохимической обстановки. Подземные воды подвергаются полной техногенной метаморфизации, которая сопровождается формированием подземных вод сульфатного и хлоридного типов. В разрезе разрабатываемого месторождения образуются две зоны, различающиеся по окислительно-восстановительным и кислотно-щелочным условиям подземных вод. Первая зона – зона преобладания окислительной обстановки с  $Eh = 250 \div 500$  мВ и  $pH < 7$ ; вторая – переходная с  $Eh = 100 \div 250$  мВ и  $pH = 6–8$ . Первая зона включает грунтовые и пластовые воды, залегающие над отрабатываемой продуктивной толщей. Во вторую зону в основном входят водоносные горизонты на контакте с продуктивной

толщей и в пределах обрабатываемой ее части. Соотношение мощностей указанных зон определяется горно-геологическими и гидрогеологическими условиями, технологией разработки и временем эксплуатации данного месторождения.

Загрязненные подземные воды отмеченных выше зон отличаются по условиям миграции ингредиентов и приоритетным физико-химическим и биохимическим процессам их формирования. В первой зоне следует разграничить загрязненные воды с  $pH < 4$  и воды с  $pH 4-7$ . В кислых водах наблюдается интенсивное окисление закисного железа бактериями *Thiobacillus ferrooxidans*, сернокислотное выщелачивание глинистых минералов и полевых шпатов водовмещающих пород, карбонатов. В водах с  $pH 3-4$  происходит осаждение окисного железа в результате его гидролиза. В загрязненных водах с  $pH 4-7$  отмечается сокращение интенсивности окисления закисного железа бактериями *Thiobacillus ferrooxidans*, так как оно находится в обратной зависимости от  $pH$ . Приоритетное значение приобретает микроорганизмы, близкие к роду *Metallogenium* и *Thiobacillus neapolitanus*. Увеличение  $pH$  приводит к развитию процессов кислого гидролиза минералов водовмещающих пород. Гидролиз окисного железа и алюминия завершается образованием их гидроокисей.

Поступление сульфатов в количестве более 300 мг/л приводит к осаждению техногенного гипса. В загрязненных водах первой зоны широко развиты процессы сорбции тяжелых металлов и углеводов, биоокисления и кислого гидролиза последних.

В верхней половине переходной зоны преобладают загрязненные воды с  $Eh = 250 \div 150$  мВ. Они характеризуются доминированием процессов химического и биохимического окисления пирита, сульфидов тяжелых металлов и элементарной серы водоносных пород бактериями *Thiobacillus neapolitanus*, гидролиза тяжелых металлов и их сорбции водовмещающими породами. Гидролиз закисного железа, свинца, цинка, меди, никеля сопровождается осаждением их гидроокисей. Сорбционные процессы также типичны и для углеводов. В загрязненных водах нижней половины рассматриваемой зоны отмечается присутствие сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibrio desulfuricans*. В результате их жизнедеятельности образуется сероводород:



Однако повышенные значения  $Eh = 100 \div 160$  мВ по сравнению с равновесной ( $-120$  мВ) указывают определенным образом на второстепенность этого процесса.

Из рассмотренного выше следует, что в пределах разрабатываемых угольных месторождений загрязнению подвергаются несколько водоносных горизонтов. В разрезе отмечается уменьшение  $Eh$  и содержания сульфатов, увеличение  $pH$  загрязненных вод. Указанная тенденция изменения этих показателей определяет особенности миграции и концентрирования тяжелых металлов.

**Подземная газификация угля.** Энергетический кризис 1970-х годов стимулировал развитие подземной газификации угля, особенно на Северо-Американском континенте. Однако исследования влияния данного геотехнологического процесса показали его негативные последствия.

К их числу относится и загрязнение подземных вод продуктами газификации [262, 293, 344]. По данным авторов перечисленных работ, источниками загрязнения являются газы, отходящие во время горения угольного пласта, и образующаяся зола. В газовой фазе присутствуют окись и двуокись углерода, азот, водород, метан, фенолы,  $C_4$ -,  $C_5$ - и  $C_6$ -алкилбензины,  $C_3$ -алкилнафталены, метилнафтол, замещенный пиразол, карбазол, спирты, адипаты, 3,4-бензпирен, бензантрацен, нафтацен и другие соединения. Количественные соотношения между указанными компонентами определяются химическим составом угля. Химический состав золы также зависит от химического состава угля.

В процессе горения угля образующиеся газы проникают по порам и трещинам в контактирующие с очагом горения породы и адсорбируются ими. Когда горение заканчивается, в образовавшуюся емкость поступают воды ближайших водоносных горизонтов. Поскольку температура превышает  $100^\circ C$ , образуется пар, который устремляется вверх по трещинам и порам. По мере заполнения емкости водой происходит обогащение сначала ее компонентами золы, а затем органическими и неорганическими соединениями, ранее сорбированными породами из газовой и паровой фаз. Воды значительно обогащаются сульфатами, гидрокарбонатами, кальцием, ионами аммония, цианид- и роданид-ионами, мышьяком, бором, селеном, хромом, цинком, медью, органическими соединениями. Техногенные воды относятся к сульфатному типу и имеют рН 7,4–7,8;  $S_{орг}$  составляет 180–260 мг/л. Качественный состав тяжелых металлов определяется, как отмечалось выше, типом угленосной формации. Однако с учетом наметившейся основной тенденции подземной газификации главным образом бурых углей и преимущественно слабощелочной реакции техногенных вод значимость тяжелых металлов как загрязняющих компонентов будет невелика. Основную опасность представляет обогащение подземных вод углеводородами канцерогенного действия (3,4-бензпирен, бензантрацен, нафтацен). Техногенные воды становятся источником загрязнения природных вод.

Из изложенных в настоящей главе материалов видно, что в техногенной метаморфизации подземных вод разрабатываемых угольных месторождений наряду с привносимыми ингредиентами большую роль играют компоненты пород. Их мобилизация в значительной мере происходит в результате активного функционирования техногенных микробиоценозов. Наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности последних создаются при карьерном способе отработки месторождений, когда действие дренажа охватывает значительные по мощности толщи пород. При этом анаэробные условия сменяются аэробными. Основная особенность загрязненных подземных вод в пределах угольных месторождений состоит в том, что спектр загрязняющих микрокомпонентов преимущественно обуславливается составом и свойствами водоносных и осушаемых пород.

## 2. Подземные воды нефтегазовых и газоконденсатных месторождений

Разработка нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений относится к числу экологоемких производств, требующих больших капиталовложений. Изменения природных гидрогеохимических условий водоносных пластов в процессе добычи жидких и газообразных углеводородов носят, как правило, региональный и глобальный характер. Общие тенденции этих изменений идентичны для всех континентов земного шара. Техногенные изменения гидрогеологических условий в пределах разрабатываемых месторождений практически полностью охватывают I и II подзоны, а в отдельных регионах мира III и IV подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы.

В настоящее время в мире разведано и эксплуатируется более 35 тыс. месторождений нефти и 11 тыс. месторождений газа и газоконденсата. В период 1900—1980 гг. было открыто около 300 крупных месторождений нефти и газа, начальные извлекаемые запасы углеводородов в которых составили более 60% от общей суммы [190]. Это способствовало быстрому наращиванию темпов развития нефтегазодобывающей промышленности. Так, по статистическим сводкам ООН [294, 300—334], в течение последних восьмидесяти лет добыча нефти возросла в 150, а газа и конденсата — в 180 раз.

В современных условиях 60% нефти, газа и конденсата добывается с глубин до 2 км, 30—35% — с 2—3,5 км [44, 190]. Глубина добычи углеводородов на отдельных континентах, помимо уровня развития техники и технологии разработок, определяется распределением в разрезе осадочного чехла их геологических запасов. В настоящее время установлено, что основные геологические запасы нефти в пределах бассейнов платформенного типа сосредоточены на глубинах до 3 км; в геосинклинальных областях и зонах их сочленения с платформами — до 4 км [76, 90, 179, 190].

В бассейнах с мощным мезозойско-кайнозойским и кайнозойским осадконакоплением отмечается нефтенакпление на глубинах 5—6 км. В.И. Ермаков и В.А. Скоробогатов [76] выделяют четыре основных типа нефтегазоносных бассейнов по глубинному распределению газа и газового конденсата. Первый тип представлен регионами и отдельными бассейнами, основные запасы газа которых преимущественно находятся на глубинах до 0,5—1 км (ряд впадин Японии). В регионах и бассейнах второго типа основная масса газообразных углеводородов сосредоточена на глубинах 0,5—1,5 км, реже до 2 км с постепенным затуханием газоносности (Западно-Сибирский бассейн). К третьему типу относятся бассейны, в которых запасы газа и конденсата равномерно распределены в интервале глубин 1—4 км (Амударьинский, Азово-Кубанский и др.). Четвертый тип включает бассейны, где основные запасы газа и конденсата приурочены к глубинам более 4 км (Пермский, Западный Внутренний, Аквитанский, Галф-Кост и др.).

Рассмотренное распределение геологических запасов нефти, газа и газового конденсата предопределяют современные и перспективные глубины добычи жидких и газообразных углеводородов, а следовательно,

и мощность зоны изменения гидрогеологических условий, что отмечалось ранее в главе I. В настоящее время известны следующие глубины разработок нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений по континентам (в км): Европа 1–5, Азия 0,8–4; Африка 0,6–3,5; Америка 0,8–7,5; Австралия 2–3 [44, 156, 157, 190]. В ближайшей перспективе переход на глубины 5–7 км будет особенно характерен при разработке нефтегазоносных бассейнов молодых платформ, геосинклинальных областей и зон их сочленения с платформами.

Глубина и направленность изменений природных гидрогеохимических обстановок в пределах разрабатываемых месторождений обуславливаются их геолого-гидрогеологическими условиями, структурно-фациальными особенностями нефтегазоносных формаций, технологией разработки, периодом эксплуатации месторождения, интенсивностью отбора углеводородов [74, 74а, 96, 113, 146]. В зависимости от технологии, периода эксплуатации месторождения, масштабов извлечения нефти, газа и конденсата различаются следующие виды техногенного геодинамического режима: эжекционный (депрессионный), инжекционный (репрессионный) и комплексный [226].

Эжекционный режим наблюдается на месторождениях при их интенсивной разработке без поддержания внутрипластового давления. Такой режим был характерен практически для всех месторождений мира до 1950 г. В настоящее время в практике нефте- и газодобычи эжекционный режим считается экономически оправданным в среднем в течение 5–6 лет эксплуатации месторождения [190]. По данным А.А. Карцева и Ю.П. Гаттенбергера [96], при эжекционном режиме снижение внутрипластового давления может достигать 40 МПа и более.

Инжекционный режим наблюдается при заводнении нефтегазовых месторождений. Заводнение используется как основной метод поддержания внутрипластового давления начиная с 1950-х годов. В настоящее время в СССР оно применяется на 90% разрабатываемых месторождений, причем нередко вводится в начальный период добычи [96]. В капиталистических странах заводнение практикуется в основном после 6–8-летней эксплуатации месторождения [190]. В результате заводнения внутрипластовое давление в контуре нагнетательных скважин восстанавливается или перекрывается на 2–10 МПа [96].

Комплексный режим формируется при разработке нефтегазовых месторождений с периодическим циклическим применением заводнения, особенно в сочетании с использованием химических реагентов, повышающих нефтегазоотдачу. Основные тенденции развития неблагоприятных последствий обуславливаются соотношением периодов эжекционного и инжекционного режима.

Из изложенного выше следует, что все изменения природных гидрогеохимических условий протекают на фоне сложных трансформаций гидрогеодинамических обстановок. В пределах каждой подзоны техногенеза они имеют свои особенности.

**I подзона.** В настоящее время на разрабатываемых нефтегазовых месторождениях изъятие углеводородов в пределах I подзоны техногенеза практически несущественно. Изменения гидродинамических условий здесь в основном происходят в результате отбора пресных под-

земных вод для питьевого, хозяйственного и промышленного водоснабжения, инфильтрации сточных вод нефтегазодобычи, нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических предприятий; вследствие изменений соотношений пьезометрических градиентов в процессе добычи нефти и газа во II подзоне в зависимости от вида создаваемого техногенного гидродинамического режима.

Загрязнение водоносных горизонтов I подзоны является следствием: 1) питания загрязненными атмосферными осадками; 2) инфильтрации буровых растворов из их хранилищ на буровых скважинах; 3) их утечек в процессе бурения скважин; 4) питания загрязненными поверхностными водами; 5) утечек сырых нефтей при фонтанировании нефтяных скважин, транспортировке и хранении; 6) питания нижележащих горизонтов загрязненными водами вышележащих горизонтов при эжекционном режиме; 7) питания загрязненными пластовыми водами II подзоны при инъекционном режиме через затрубное пространство скважин вследствие дефектного тампонажа и (или) через трещины водоупоров, образующиеся в результате значительных изменений внутрипластового давления; 8) инфильтрации промысловых сточных вод, сточных вод нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических предприятий.

В процессе разработки нефтегазовых и газоконденсатных месторождений, переработки нефти и газа и нефтехимического синтеза в атмосферу поступают следующие соединения: углеводороды низкокипящих фракций сырых нефтей; газы, растворенные ранее в нефтях и попутных пластовых водах, — сероводород, двуокись углерода, азот, метан, этан, пропан; газы перерабатывающих и нефтехимических производств — сероводород, двуокись серы, окись углерода, окислы азота, отдельные алканы и ароматические углеводороды. Обогащение воздушной среды углеводородами происходит в результате их испарения при разливах нефти на земной поверхности, из резервуаров для хранения сырых нефтей и нефтепродуктов при атмосферном давлении; газовыбросов скважин, газовыбросов отмеченных выше предприятий, испарения в градирнях (до 2500 т/год); дегазации сточных вод в открытой канализации, накопителях и очистных сооружениях (нефтеловушки и т.д.). По данным Е.А. Миронова [142], в открытой канализации из 1 м<sup>3</sup> сточных вод выделяется 6–25 л газов; в открытых очистных сооружениях количество выделяющихся газов составляет 6–100 л/м<sup>3</sup>. В газовыбросах нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических предприятий присутствуют, помимо алканов, фенол, бензол, жирные кислоты, канцерогенные соединения: 3,4-бензпирен, 1,12-бензперилен, 1,2,5,6-дибензантрацен; 1,2,3,4-дибензантрацен и неканцерогенный антрацен [241]. Часть углеводородов захватывается атмосферными осадками и поступает с ними в грунтовые воды. Таким образом, на больших площадях грунтовые воды подвергаются частичной техногенной метаморфизации.

Загрязнение подземных вод I подзоны компонентами буровых растворов отмечается на протяжении всего периода бурения скважин [91]. Пик загрязнения наблюдается при завершении бурения, когда на поверхность сливается 250–300 м<sup>3</sup> бурового раствора возле каждой скважины глубиной 2500–3000 м и его остатки из наземного хранилища. Современная технология бурения газонептяных скважин предусматривает

применение буровых растворов, содержащих следующие компоненты (в мг/л): хлориды 15–1000; сульфаты 80–650; кальций 25–250; магний 350–1000;  $\text{NH}_4^+$  до 10; железо (III) до 0,5; кремниеслота до 10; фенолы до 6. Кроме того, в них присутствуют хроматы, нефтепродукты и сырая нефть, нитролигнин, сульфанол, карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид, гидролизованный полиакрилонитрил (гипан). При загрязнении подземных вод особую опасность представляют углеводороды сырых нефтей и нефтепродуктов, фенолы, ПАВ, полимеры и хромат-ионы, обладающие высокой миграционной способностью.

Значительным источником загрязнения пресных подземных вод нефтегазовых и газоконденсатных месторождений являются поверхностные воды, так как часть промышленных сточных вод сбрасывается в поверхностные водоемы и водотоки. Кроме того, компоненты рассматриваемых стоков поступают в водоносные горизонты I подзоны в результате инфильтрации из их накопителей. Промысловые сточные воды представляют собой попутно извлекаемые пластовые воды II подзоны техногенного давления на подземную гидросферу. Их количество зависит от геолого-гидрогеологических условий месторождения, темпов и технологии извлечения углеводородов, периода его эксплуатации. В настоящее время в среднем на 1 т добываемых нефти и газа приходится до  $3 \text{ м}^3$  попутных вод. Их химический состав определяется глубиной залегания обрабатываемых продуктивных пластов, технологией нефтегазодобычи и изменяется от сульфатных кальциевых до хлоридных натриевых, кальциевых с минерализацией от 5 до 300 г/л. Основными загрязняющими компонентами промышленных сточных вод являются хлориды (реже сульфаты), натрий, кальций и углеводороды сырых нефтей.

При инъекционном режиме обработки месторождений наблюдаются существенные перетоки минерализованных хлоридных натриевых и кальциевых вод через затрубное пространство скважин в горизонты пресных вод. В отдельных случаях имеет место грифонообразование. При эжекционном режиме на месторождениях отмечаются перетоки загрязненных вод вышезалегających горизонтов в нижезалегające.

Загрязнение грунтовых вод нефтяными углеводородами довольно часто происходит в результате инфильтрации сырой нефти через зону аэрации при фонтанировании нефтяных скважин, аварийных прорывах нефтепроводов, утечек из ее хранилищ.

К числу мощных источников загрязнения подземных вод относятся накопители сточных вод нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Состав и количество сбрасываемых ими промстоков зависит от производственной мощности предприятия, его специализации, применяемой технологии, состава сырых нефтей, газа и конденсата. Основная часть предприятий такого профиля имеет оборотное водоснабжение. Однако водоотведение еще составляет 4–10%. Нефтеперерабатывающие заводы сбрасывают пять видов сточных вод [241]. К первому виду относятся нефтесодержащие стоки, в которых нефть присутствует в эмульгированном состоянии. Концентрация нефтяных углеводородов в них не превышает 5–8 г/л. Они образуются при конденсации, водной промывке нефтепродуктов и их охлаждении, смыве с полов производственных

помещений, после очистки используемой аппаратуры. Рассмотренные стоки включают также ливневые воды. Их минерализация равна 0,7–1,5 г/л при рН 7,2–7,5. Ко второму виду относятся минерализованные сточные воды установок по обессоливанию нефти, преимущественно хлоридного натриевого и кальциевого составов. Как известно, сырые нефти содержат до 2% пластовых вод и до 0,5% солей. В стоках второго вида присутствуют фенолы (10–20 г/л), нефтяные углеводороды (1–10 г/л), сероводород и сульфиды (30–40 г/л), неионогенные ПАВ, применяемые в качестве деэмульгаторов. Минерализация таких стоков достигает 30–40 г/л при рН 7,2–8,0.

Третий вид сточных вод включает кислые стоки с рН 2–4 сульфатного типа, образующиеся при регенерации серной кислоты, которая применяется для кислотной очистки нефтепродуктов. В них содержится до 1 г/л свободной серной кислоты. Четвертый вид представлен сернисто-щелочными сточными водами, отводимыми после защелачивания светлых нефтепродуктов и сжиженных газов. Они содержат (в г/л): фенолы 6–12, нефтепродукты 8–14, сероводород и сульфиды 30–50 при рН 13–14. К пятому виду относятся сероводородные сточные воды с рН 5–6, образующиеся после барометрических конденсаторов смешения. В них отмечаются фенолы (4–5 мг/л), нефтепродукты (10–15 г/л), сероводород и сульфиды (300–500 мг/л).

Стоки нефтехимического производства обычно загрязнены продуктами нефтехимического синтеза. Так, стоки производства синтетических жирных кислот имеют рН 2–4 и содержат 100–500 мг/л органических соединений. Сточные воды этилсмесительных установок и эстакад по наливу этилированных бензинов отличаются наличием тетраэтилсвинца. Концентрация нефтепродуктов в них не превышает 10 мг/л.

На предприятиях, перерабатывающих газ и газоконденсат, образуются сточные воды следующих основных видов [42]. К первому виду относятся сточные воды сепарации газа. Они включают попутные пластовые и конденсационные воды. Пластовые воды сходны по химическому составу с таковыми нефтяных месторождений. Конденсационные воды выделяются в результате перепада давления в продуктивном пласте и в скважине. Они имеют преимущественно гидрокарбонатный натриевый состав и минерализацию до 0,3 г/л [113]. В конденсационных водах присутствуют жирные карбоновые кислоты, метанол, ароматические углеводороды (в том числе фенолы), редко сероводород. После нефтеотделения стоки содержат 0,2–1,0 г/л нефтепродуктов. Второй вид основных стоков представлен минерализованными водами, образующимися при строительстве и эксплуатации подземных хранилищ газа. Наиболее минерализованные воды хлоридного типа формируются в процессе строительства и эксплуатации газохранилищ в пластах галита (50–320 г/л). На стадии строительства такие воды представляют собой смесь пластовых вод и вод, используемых для подземного выщелачивания галита. При эксплуатации газохранилищ откачиваемые воды, помимо пластовых вод, включают поровые воды, отжатые в подземные емкости, и конденсационную воду газа. По данным А.Я. Гаева [42], количество откачиваемых из хранилищ рассолов колеблется от одной тысячи до десятков тысяч кубометров в сутки.

Из изложенного выше следует, что приоритетными загрязняющими компонентами пресных подземных вод I подзоны нефтегазовых и газоконденсатных месторождений являются нефтяные углеводороды, ПАВ, хлориды, натрий, кальций и сероводород. Рассмотренные материалы однозначно свидетельствуют о том, что следует различать два вида нефтяного загрязнения. К первому виду относится загрязнение, возникающее в результате просачивания сырой нефти. Загрязнение второго вида наблюдается при поступлении в водоносные горизонты минерализованных пластовых и сточных вод, содержащих нефтяные углеводороды и отдельные продукты нефтехимического синтеза. Первый вид загрязнения обычно характерен для грунтовых вод, второй вид — для грунтовых и пластовых вод I подзоны.

Формирование ореола загрязнения первого вида проходит в два этапа. Первый этап соответствует просачиванию нефти через зону аэрации под действием силы тяжести. Длительность его зависит от общего количества нефти, поступающей на земную поверхность, ее физических свойств и фракционного состава, мощности зоны аэрации, литолого-петрографического состава пород. Из многих показателей физических свойств нефтей для рассматриваемого процесса, обусловленного гравитационным механизмом, особое значение имеют их плотность ( $\rho$ ) и кинематическая вязкость ( $\nu$ ). При прочих равных условиях, чем больше плотность и меньше кинематическая вязкость нефти, тем быстрее завершается первый этап. Плотность добываемых нефтей при  $t = 20^\circ\text{C}$  колеблется в пределах 0,73–1,04 г/см<sup>3</sup>. По плотности нефти делятся на легкие ( $\rho \leq 0,87$  г/см<sup>3</sup>), средние ( $\rho = 0,871 \div 0,910$  г/см<sup>3</sup>) и тяжелые ( $\rho > 0,910$  г/см<sup>3</sup>). Мировая добыча легких нефтей составляет 60% (в СССР — 66%), средних — 31% (в СССР — 28%), тяжелых нефтей — 9% (в СССР — 6%) [157, 198]. Нефти, добываемые на различных континентах, имеют следующую плотность (г/см<sup>3</sup>): Европа 0,765–1,04; Азия 0,722–0,943; Америка 0,744–1,012; Африка 0,765–0,925; Австралия 0,778–0,959.

Кинематическая вязкость сырых нефтей определяется их фракционным составом и температурой. Чем ниже содержание асфальтенов и смол и выше температура, тем меньше кинематическая вязкость нефти. В связи с этим в странах южного полушария просачивание нефти проходит быстрее, чем в северном полушарии.

Кроме того, как отмечалось выше, интенсивность загрязнения грунтовых вод, при прочих равных условиях, определяется мощностью зоны аэрации и литолого-петрографическим составом ее пород. Вполне очевидно, что чем меньше мощность зоны аэрации, тем интенсивнее нефтяное загрязнение. Специальные натурные эксперименты и наблюдения показывают, что в условиях преобладания в отложениях зоны аэрации песков и супесей, особенно с пониженной влажностью, первый этап формирования нефтяного загрязнения протекает быстрее [56]. При наличии глинистых пропластков наблюдается горизонтальное перемещение нефтяных углеводородов по границе раздела тяжелых и легких литологических разностей пород. Такое перемещение нередко происходит в направлении, противоположном движению грунтовых вод.

Просачивание нефти сопровождается развитием сорбционных процессов. При этом породы зоны аэрации обогащаются органическими соедине-

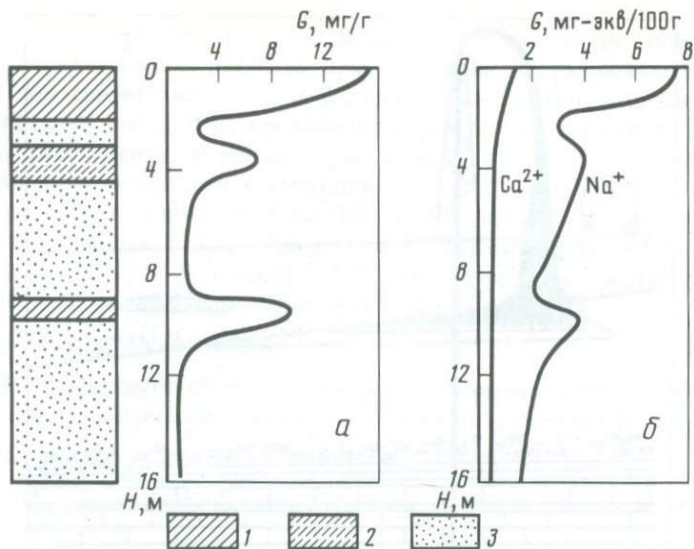


Рис. 46. Изменение содержания битумоидов (а) и обменных катионов (б) в породах по глубине зоны аэрации при загрязнении ее сырой нефтью  
Породы: 1 – суглинок; 2 – супесь; 3 – песок

ниями, относящимися к высококипящим фракциям ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ). Таким образом частично меняется фракционный состав просачивающейся нефти. Как правило, уменьшается содержание серосодержащих соединений (меркаптанов, тиофенов, тиофанов), смол, асфальтенов. Степень изменения фракционного состава зависит от состава самой нефти, ее количества, поступившего в зону аэрации, литолого-петрографического состава пород. На рис. 46 показано изменение содержания битумоидов в породах зоны аэрации одного из разрабатываемых нефтяных месторождений. Рисунок отражает типичную закономерность: наибольшей сорбционной способностью отличаются почвенный слой и суглинисто-глинистые разности пород. При наличии в глинистой фракции минералов группы монтмориллонита в процессе сорбции нефтяных компонентов наблюдается образование органо-минеральных комплексов.

Отличительной особенностью нефтяного загрязнения первого вида в пределах нефтегазовых месторождений является одновременное изменение ионно-солевого комплекса пород зоны аэрации (см. рис. 46). При этом отмечается засоление пород и поступление в поглощающий комплекс преимущественно натрия или кальция в зависимости от химического состава попутных пластовых вод. Рисунок отражает хлоридно-натриевое засоление, замещение кальция и водорода в обменном комплексе на натрий. Интенсивность рассмотренных изменений зависит от степени обводненности сырой нефти, химического состава и минерализации попутных вод.

Второй этап формирования ореола нефтяного загрязнения первого вида соответствует образованию геохимической аномалии в водоносном пласте. На рис. 47 схематически изображен ореол загрязнения грунто-

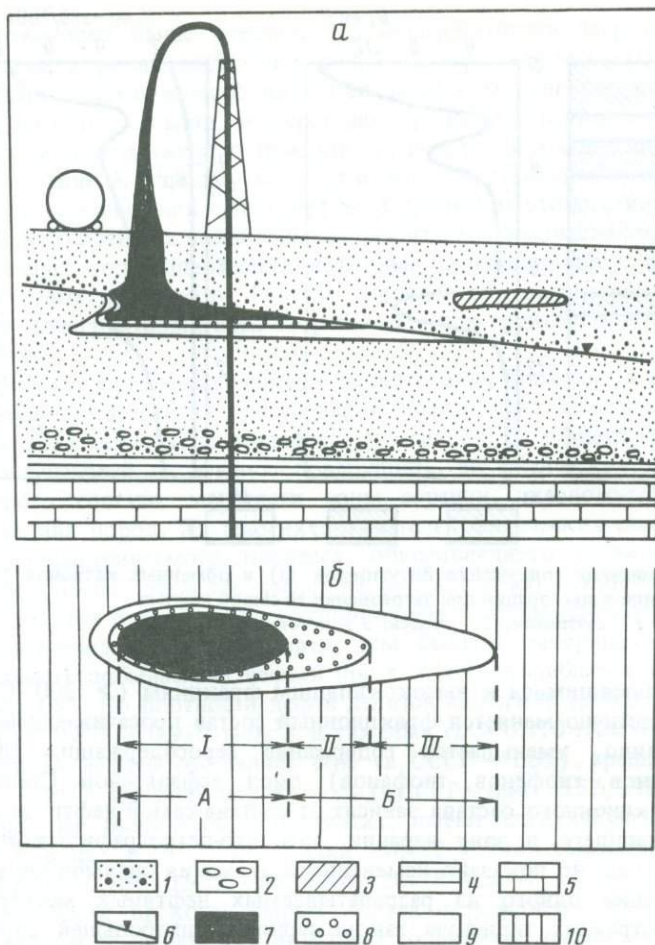


Рис. 47. Схематический геохимический разрез (а) и профиль (б) ореола загрязнения грунтовых вод в результате фонтанирования нефтяной скважины

Зоны ореола: I — восстановительные условия, II — переходные, III — окислительные; А — абиотическая зона, Б — биотическая; породы: 1 — песок, 2 — галечник, 3 — суглинок, 4 — глина, 5 — известняк; 6 — уровень грунтовых вод; 7 — нефть; 8 — эмульсия воды в нефти; 9 — нефть, растворенная в воде; 10 — природные воды

вых вод углеводородами нефти в результате фонтанирования нефтяной скважины. На рисунке видно, что основной особенностью нефтяного загрязнения первого вида является формирование техногенной геохимической аномалии в самой верхней части водоносного пласта, что главным образом обуславливается преобладающей плотностью сырых нефтей  $0,97 \text{ г/см}^3$ . В пределах аномалии выделяются три самостоятельные зоны. В первой зоне нефть находится в виде пленки, толщина которой зависит от ее плотности и количественного поступления из зоны аэрации. Во второй зоне наблюдается образование эмульсии воды в нефти и далее по потоку — нефти в воде. Более стойкие эмульсии обычно образуют

тяжелые смолистые нефти. В третьей зоне подземные воды содержат нефтяные углеводороды в растворенном состоянии. Формирование рассмотренных зон свидетельствует о дифференциации нефтяных углеводородов в водоносном пласте. Она происходит в результате различного количественного растворения углеводородов в воде, их сорбции водоносными породами и биохимической деструкции.

Углеводороды основных фракций сырых нефтей отличаются различной растворимостью в воде. По данным К. Мак-Аулиффа [309], В.И. Сергеевич и др. [191] и Л. Прайса [322], при  $t = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  растворимость углеводородов уменьшается в ряду

Арены > цикланы > алканы.

При этом существует общая закономерность уменьшения растворимости углеводородов в пределах класса с ростом их молекулярного веса:

Арены: бензол > толуол > ксилол;

Цикланы: циклопентан > циклогексан > метилциклогексан > 1,2,3-триметилциклогексан;

Алканы: пентан > гексан > гептан > нонан > метилгексан > метилгептан.

Повышенная растворимость аренов в воде обуславливает их преобладание в водах III зоны нефтяного загрязнения первого вида. Анализ других факторов, определяющих растворимость нефтяных углеводородов, позволяет акцентировать внимание на минерализации вод и качественном составе преобладающих в них электролитов. С повышением минерализации вод растворимость нефтяных углеводородов при прочих равных условиях снижается (эффект высаливания). В качестве примера на рис. 48 показана растворимость толуола как функция минерализации (по данным К. Мак-Аулиффа [309] и В.И. Сергеевич и др. [191]). Влияние электролитов загрязненных вод осуществляется через изменение величины поверхностного натяжения на границе раздела нефть-вода. Электролиты, повышающие поверхностное натяжение, уменьшают взаимную растворимость нефти и воды.

В формировании ореола нефтяного загрязнения подземных вод первого вида большое значение имеют сорбционные процессы. Сорбция основной части смол и асфальтенов происходит в I и II зонах ореола нефтяного загрязнения. По своей интенсивности она ниже по сравнению с их сорбцией породами зоны аэрации. Сорбция аренов преобладает в III зоне ореола. Поскольку сорбция нефтяных углеводородов относится к типу физической сорбции, она в значительной мере определяется величиной сорбирующей поверхности пород и, следовательно, их литолого-петрографическим составом.

В процессе формирования ореола загрязнения первого вида нефтяными углеводородами образуются абиотическая (А) и биотическая (Б) зоны (см. рис. 47). В пределах биотической зоны протекают основные биохимические процессы деструкции нефтяных углеводородов. Последние здесь находятся как в эмульгированном, так и в растворенном состоянии. В эмульгированном слое преобладают восстановительные условия, которые сменяются окислительными в зоне миграции растворенных угле-

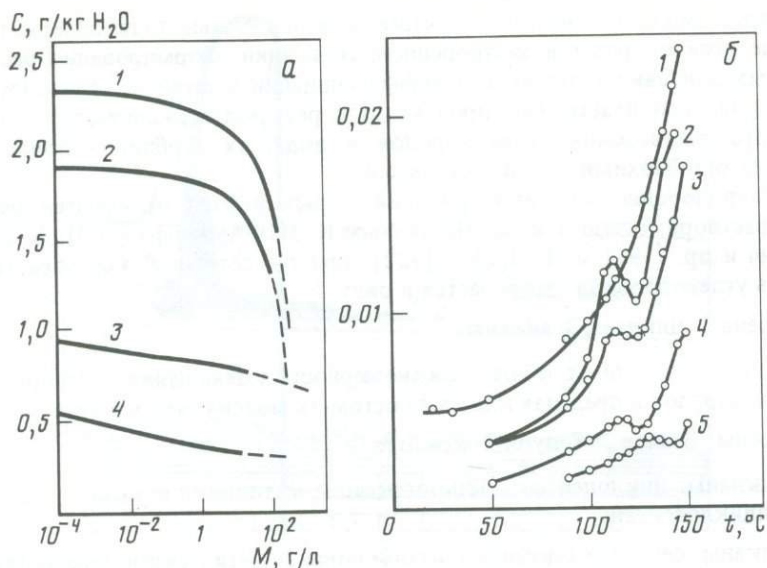


Рис. 48. Зависимость растворимости толуола от минерализации вод (а) и температуры (б)

а:  $t$ , °С: 1 — 150, 2 — 140, 3 — 100, 4 — 50; б: 1 — дистиллированная вода, 2, 3 — пластовые воды соответственно хлоридного натриевого и кальциевого составов, ненасыщенные (4) и насыщенные метаном (5)

водородов (зона III). В связи с этим в эмульгированном слое преобладают микроорганизмы из числа анаэробов и факультативных анаэробов. В окислительных условиях биодеструкция углеводородов осуществляется аэробными микроорганизмами.

В настоящее время выделяют две основные группы микроорганизмов — деструкторов нефти [98, 169]. К первой группе относятся микроорганизмы, способные переходить в углеводородную среду: *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium*, *Brevibacterium*, *Arthromobacter*. Вторую группу образуют микроорганизмы, развивающиеся в водной среде и использующие растворенные в ней углеводороды: *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Chromobacter*, *Desulfovibrio*. Микроорганизмы первой группы являются основными деструкторами нефтяных углеводородов в эмульгированном слое. Микроорганизмы второй группы преобладают в условиях миграции растворенных углеводородов.

По подверженности биодеструкции нефтяные углеводороды образуют следующий ряд [169, 278, 343, 345]:

Нормальные алканы > изо- и антеизоалканы > изопреноидные алканы > цикланы > арены > асфальтены > смолы.

Из изложенного следует, что при прочих равных условиях интенсивность биодеструкции в загрязненных подземных водах существенно зависит от фракционного состава сырых нефтей, поступающих через зону аэрации. Как установлено А.А. Карцевым [95], содержание основных фракций углеводородов в нефтях коррелирует с геологическим возрастом эксплуатируемого продуктивного пласта (табл. 35).

Таблица 35

Фракционный состав сырых нефтей из пород различного геологического возраста (в % от суммы углеводородов)

Геологический возраст пород	Алканы	Цикланы	Арены
KZ	0–53	30–80	10–35
	26	52	22
MZ	11–76	12–78	7–26
	37	50	13
PZ	44* <sup>1</sup>	28* <sup>1</sup>	28* <sup>1</sup>
	33–93* <sup>2</sup>	1–45* <sup>2</sup>	3–37* <sup>2</sup>
	55	28	16

Примечание. В числителе приведен интервал колебания величин, в знаменателе — средние значения.

\*<sup>1</sup> Высокосернистые нефти, состав которых определен обычными методами.

\*<sup>2</sup> Малосернистые и высокосернистые нефти, состав которых рассчитан на углеводородную часть.

С учетом изложенного выше данные табл. 35 позволяют сделать следующее обобщение. Принимая во внимание, что при нефтяном загрязнении первого вида подземные воды в основном обогащаются углеводородами с температурой кипения 175–350°С [341, 342], можно сказать, что значимость биодеструкции в формировании ореола загрязнения будет меньше в случае поступления в водоносный пласт нефтей, добываемых из кайнозойских коллекторов, по сравнению с мезозойскими и палеозойскими. При этом следует отметить, что биохимическая деструкция углеводородов в загрязненных водах практически редко идет до конца и завершается образованием CO<sub>2</sub>. Обычно она приводит к накоплению таких метаболитов, как кетоны, альдегиды, жирные карбоновые кислоты. Процессы биодеструкции и сорбции способствуют сокращению протяженности и толщины эмульгированного нефтяного слоя.

При нефтяном загрязнении второго вида наблюдается формирование хлоридных натриевых (кальциевых) вод, содержащих растворенные нефтяные углеводороды и ПАВ. В зависимости от соотношения плотностей сточных и природных подземных вод, литолого-петрографического состава водоносных пород техногенные аномалии нефтяных углеводородов и ПАВ могут охватывать водоносный пласт на всю его мощность, развиваться в верхней или нижней его части. В качестве примера рассмотрим ореол нефтяного загрязнения второго вида, образовавшийся в результате поступления попутных пластовых вод хлоридного натриевого состава через затрубное пространство нефтяной скважины. Пресные пластовые воды имели гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав и минерализацию до 0,6 г/л. Так как на данном месторождении применялось внутриконтурное заводнение с использованием ПАВ, при поступлении хлоридных вод в рассматриваемый горизонт произошло его загрязнение ПАВ. В связи с тем, что хлоридные воды имели плотность 1,014 г/см<sup>3</sup>, ореол загрязнения образовался в нижней части водоносного пласта.

Приоритетными процессами формирования ореолов загрязнения второго вида являются биохимическая деструкция и сорбция нефтяных углеводородов и ПАВ, химическое и биохимическое окисление сероводорода, который присутствует в промышленных и сточных водах, как отмечалось выше. Процессы биохимической деструкции здесь протекают менее интенсивно ввиду повышенной минерализации загрязненных вод и ингибирующего действия ПАВ на микробиоту. Биодеструкция ПАВ предопределяет эффективность биодеструкции нефтяных углеводородов.

В настоящее время в нефтегазовой промышленности применяются неионогенные и анионные ПАВ, которые в основном используются для повышения нефтеотдачи продуктивных пластов и при переработке сырых нефтей в качестве деэмульгаторов. Они представлены алкилфенолами, натриевыми солями сульфоновых кислот. Биохимическая деструкция ПАВ в загрязненном водоносном горизонте осуществляется бактериями следующих родов: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Nocardia* [202, 219]. Повышенной токсичностью отличаются анионные ПАВ, которые оказывают большее ингибирующее воздействие на микробиоту, чем неионогенные ПАВ. Наибольшая интенсивность биодеструкции ПАВ отмечается в зоне рассеяния ингредиентов по сравнению с зоной поршневого вытеснения (см. рис. 47). Конечными продуктами биодеструкции являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**II и III подзоны.** Изменение гидрогеохимических условий водоносных горизонтов и комплексов II и III подзон техногенеза континентальной гидролитосферы происходит под влиянием добычи жидких и газообразных углеводородов и закачки в непродуктивные пласты производственных сточных вод с целью их захоронения. Как отмечалось выше, основное количество нефти и газа в настоящее время добывается из продуктивных пластов II и III подзон (до 3000 м). Изменения природных гидродинамических и гидрогеохимических обстановок здесь полностью определяются технологией и темпами добычи углеводородов, осуществляемых с учетом конкретных геолого-гидрогеологических условий, а также периодом эксплуатации месторождений. В пределах II и III подзон техногенеза наблюдаются следующие явления регионального характера [74, 74а, 96, 113, 146]: 1) образование обширных зон депрессии и истощение отдельных водоносных горизонтов при эжекционном гидрогеодинамическом режиме месторождения; 2) формирование пьезометрических куполов при инъекционном режиме; 3) перераспределение областей питания и разгрузки водоносных горизонтов и комплексов; 4) смещение водогазонефтяного контакта залежи; 5) изменение термобарических условий; 6) изменение водопроводящих свойств пород; 7) уменьшение ресурсов пластовых вод, ценных в промышленном и бальнеологическом отношении; 8) загрязнение пластовых вод. К ним мы добавляем: 9) отжатие седиментационных вод глинистых водоупоров в продуктивные коллектора; 10) дегазацию пластовых вод; 11) образование линз техногенных вод на отдельных участках терригенных коллекторов в результате потерь бурового раствора в период разведки и эксплуатации месторождения; 12) формирование техногенных микробиоценозов; 13) активизацию биохимических и физико-химических процессов в пластовых водах; 14) генерацию техногенных газов; 15) поступление газов атмосферного генезиса.

Обширные зоны депрессии обычно образуются при длительной эксплуатации нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений на истощение. Падение внутрипластового давления сопровождается существенной дегазацией пластовых вод. Так, при понижении внутрипластового давления на 2 МПа в процессе разработки Северо-Ставропольско-Пелагиадинского газового месторождения общий объем газовой фазы, выделившейся в депрессионной воронке диаметром 40 км, составил 6,4 млрд.м<sup>3</sup> или в среднем за 1957–1980 гг. 400 см<sup>3</sup>/л, в пластовых условиях (при  $P = 6$  МПа) 6 см<sup>3</sup>/л [113]. Необходимо особо подчеркнуть, что интенсивность дегазации пластовых вод различного химического состава неодинакова. В сходных термобарических условиях она определяется их минерализацией, ионно-солевым составом, составом растворенных газов, химической природой последних. При  $P = \text{const}$  и  $t = \text{const}$  интенсивность дегазации пластовых вод находится в прямой зависимости от их минерализации (эффект "высаливания"). При прочих равных условиях интенсивность дегазации тем больше, чем выше летучесть растворенных газов, которая уменьшается в последовательности

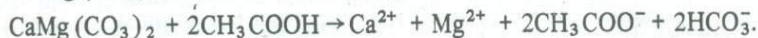
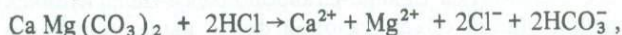
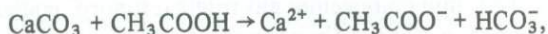
Бутаны > пропан > этан > метан < азот > окись углерода.

Падение давления в продуктивном пласте постепенно приводит к внедрению пластовых вод из приконтурной части залежи. В условиях, когда гидростатическое давление напорных вод выше- и нижезалегающих водоносных горизонтов и комплексов существенно превышает давление в продуктивном пласте, происходит их внедрение в последний. Наиболее часто это наблюдается при малых мощностях глинистых водоупоров, отделяющих продуктивные пласты от водоносных горизонтов и комплексов.

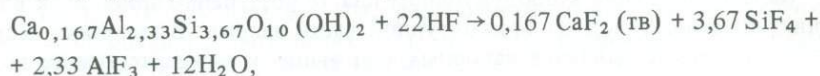
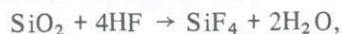
Внедрение пластовых вод в терригенные коллектора газовых и газоконденсатных месторождений может сопровождаться их смешением с техногенными водами, образовавшимися в виде отдельных линз в проницаемых пропластках пород, вследствие утечек бурового раствора. О масштабах образования таких техногенных вод дает представление следующий пример. При разведке и разработке Оренбургского газового месторождения породами продуктивного пласта было поглощено более 56 тыс.м<sup>3</sup> бурового раствора [113]. При смешении рассматриваемых вод пластовые воды обогащаются ПАВ, соединениями хрома (VI, III), фенолами, нефтепродуктами, нефтяными углеводородами.

Состав внедряющихся вод с течением времени изменяется в результате взаимодействия с породами, с технологическими растворами, применявшимися для повышения производительности скважин, и продуктами гетерогенных реакций. Из пород нефтяных месторождений в пластовые воды переходят углеводороды. В зависимости от химического состава пластовых вод терригенные породы обогащаются натрием и (или) кальцием. Значительные изменения химического состава пластовых вод в продуктивных коллекторах происходят в условиях применения химических методов повышения производительности нефтегазовых скважин. В указанных целях призабойная зона скважин в карбонатных коллекторах обрабатывается растворами 15–20%-ной соляной и 4-5%-ной уксусной кислот. Среднее количество кислотного раствора в расчете на 1 м толщины продуктивного пласта составляет 0,4–1 м<sup>3</sup>. Взаимодействие кислотных растворов с карбонатными породами приводит к образованию водорастворимых соеди-

нений кальция и магния, которыми обогащаются внедрившиеся пластовые воды:



Для повышения производительности скважин в терригенных коллекторах с карбонатностью не более 0,5% используются глинокислотные растворы, содержащие плавиковую кислоту (3–5%-ные растворы). В терригенных коллекторах с карбонатностью более 0,5% глинокислотные растворы применяют после обработки призабойной зоны скважин соляной кислотой [82]. Взаимодействие глинокислотных растворов с основными минералами терригенных пород (с кварцем, каолинитом, монтмориллонитом) происходит следующим образом:



В зависимости от кислотно-щелочных условий и ионно-солевого состава внедряющихся пластовых вод будет протекать осаждение или обогащение их кремнекислотой, фторид-ионами и их комплексами. Поскольку применяемые технологические растворы нередко содержат ПАВ, наблюдается поступление их во внедряющиеся пластовые воды.

Инжекционный режим разрабатываемых месторождений связан с их заводнением и (или) захоронением в непродуктивных пластах промышленных и сточных вод нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических предприятий. В зависимости от размеров нефтяного месторождения и отдельных его залежей, особенностей их геолого-гидрогеологических условий в настоящее время применяют законтурное, приконтурное и внутриконтурное заводнение.

Для заводнения обычно используют пресные воды поверхностных водоемов и водотоков, промышленные и сточные воды нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. При площадном заводнении в среднем закачивается 1,5–2,0 м<sup>3</sup> сточных, промышленных и пресных вод на 1 т добываемой нефти, а при законтурном и приконтурном заводнении 2–2,5 м<sup>3</sup>/т [128]. В 1950–1960-х годах для заводнения преимущественно применялись пресные поверхностные воды (что характерно для отдельных месторождений и в настоящее время). Начиная с 1970-х годов доля промышленных и сточных вод в общем объеме закачиваемых вод увеличивается. Сейчас оптимальным вариантом заводнения считается использование промышленных и сточных вод в количестве 85% от общего объема, пресных вод 10–12%, ливневых вод 3–5%.

Заводнение нефтяных месторождений сопровождается значительными изменениями гидрогеохимических условий II и III подзон техногенеза

континентальной гидролитосферы. Техногенная метаморфизация пластовых вод характеризуется следующими особенностями: 1) существенным снижением минерализации; 2) изменением их химического типа; 3) изменением кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий; 4) изменением термобарических условий; 5) формированием техногенных микробиоценозов и активизацией биохимических процессов; 6) активизацией гетерогенных физико-химических процессов; 7) образованием техногенных газов.

При заводнении нефтяных месторождений только пресными поверхностными водами, а также с последующим переходом к закачке промышленных вод наблюдается два этапа изменения химического состава пластовых вод. Первый этап характеризуется постепенным снижением минерализации вод, повышением содержания гидрокарбонатов, сульфатов, натрия; ростом рН, концентрации растворенного кислорода вблизи нагнетательных скважин и увеличением Eh. На втором этапе отмечается стабилизация химического состава пластовых вод.

Примером заводнения пресными водами может служить Бондюжское нефтяное месторождение Татарской АССР. Здесь для внутриконтурного заводнения используются воды р. Кама. Нефтеносные коллектора представлены песчаниками и алевролитами кыновского и пашийского горизонтов франского яруса верхнего девона. Продуктивные пласты залегают на глубинах 1400–1700 м и имеют температуру 30–40°C. Добываемая нефть относится к числу высокосернистых, парафинистых нефтей (S 2,0–2,2%, алканы 4,1%, цикланы 13,2%, арены 2,7%) с  $\rho = 0,871 \div 0,876$  г/см<sup>3</sup>. Пластовые воды отложений верхнего девона хлоридного типа с минерализацией 250–280 г/л, рН 5,0–5,5; Eh = 0÷10 мВ при содержании гидрокарбонатов 0,6–45 мг/л и сульфатов 0,5–102 мг/л. Растворенный кислород полностью отсутствует.

Закачиваемые воды р. Кама относятся к карбонатному типу, имеют рН 7,2–7,8, Eh = +330 ÷ +450 мВ, минерализацию 0,7–0,8 г/л. Концентрации растворенного кислорода, гидрокарбонатов и сульфатов (в мг/л) соответственно составляют 6,0–8,5; 96–190 и 45–103. В пределах контура разрабатываемой залежи образовались три зоны пластовых вод. В первой зоне (вблизи нагнетательных скважин) пластовые воды имели минерализацию 8–80 г/л, хлоридный натриевый состав, рН 6,7–7,0; Eh = +60 ÷ +100 мВ при содержании гидрокарбонатов 310–378 мг/л. Во второй зоне преобладали хлоридные натриевые воды с минерализацией 140–172 г/л, рН 6,3–6,6 и Eh = +110 ÷ +150 мВ. Концентрации гидрокарбонатов варьировали в пределах 157–280 мг/л.

Пластовые воды третьей зоны были хлоридными натриевыми по составу с минерализацией 233–240 г/л, рН 5,6–5,9, Eh = +140 ÷ +150 мВ, с содержанием гидрокарбонатов 80–110 мг/л. Пластовые воды первой зоны приурочены к хорошо проницаемым породам с повышенной трещиноватостью. Пластовые воды второй зоны заключены в породах с меньшей трещиноватостью и, следовательно, проницаемостью. Воды третьей зоны находятся на границе влияния нагнетательных скважин. Формирование рассматриваемых вод отражает общую закономерность для заводняемых нефтяных месторождений: продвижение фронта опресненных вод нерав-

номерно в пространстве и во времени и находится в зависимости от проницаемости пород, что в значительной степени обусловлено влиянием тектонического фактора.

Изложенные выше закономерности наблюдались при законтурном и внутриконтурном (внутриконтурное "разрезание" залежи) заводнении нефтяного месторождения Кюроваг Азербайджанской ССР. Здесь добывается нефть подкирмакинской свиты (средний плиюцен). Нефть мало-сернистая ( $S$  0,35%), нефтяновая (алканы 0,63; цикланы 25; арены 7,9%) с  $\rho(20^\circ C) = 0,928$  г/см<sup>3</sup>. Продуктивные пласты находятся на глубине 2000–3400 м. Пластовые воды подкирмакинской свиты имеют хлоридный натриевый состав и минерализацию 10–26 г/л.

Рассматриваемое месторождение эксплуатируется с 1956 г., а заводняется с 1959 г. В начале применялось законтурное заводнение. Однако из-за низкой водопроницаемости пород законтурной части перешли к внутриконтурному заводнению. С 1959 по 1968 гг. для заводнения использовалась вода р. Куры с минерализацией 1,13 г/л следующего состава (в мг/л):  $\text{HCO}_3^-$  120;  $\text{Cl}^-$  460;  $\text{SO}_4^{2-}$  144;  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  252;  $\text{Ca}^{2+}$  80;  $\text{Mg}^{2+}$  73. С 1969 г. начата закачка смеси промышленных и речных вод, а с 1979 г. — опресненных пластовых вод.

На рис. 49 показана динамика химического состава пластовых вод по данным А.Р. Ахундова и др. [12]. На рисунке четко выделяются два этапа изменения химического состава пластовых вод. На первом этапе происходит уменьшение содержания основных макрокомпонентов природных пластовых вод, увеличение концентрации гидрокарбонатов и сульфатов. Постепенно это привело к метаморфизации природных пластовых вод в направлении  $\text{Cl III B} \rightarrow \text{Cl}$  с повышением концентрации гидрокарбонатов. Второй этап, характеризующийся стабилизацией макрокомпонентного состава вод, совпадает по времени с применением для заводнения опресненных пластовых вод. Стабилизация явилась результатом того, что макрокомпонентный состав закачиваемых и пластовых вод стал примерно одинаков. Особенностью второго этапа формирования химического состава пластовых вод при заводнении нефтяного месторождения является периодическое увеличение содержания в рассматриваемых водах нефтяных кислот (через каждые 0,3–3 года после закачки смеси вод). Если в природных пластовых водах концентрация нефтяных кислот составляла 0,02–0,16 мг-экв/л, то в опресненных пластовых водах 0,42–0,62 мг-экв/л. Рост содержания нефтяных кислот, по мнению А.Р. Ахундова и др. [12], указывает на окисление кислородом нефтяных углеводородов.

Из изложенных выше гидрогеохимических материалов особого внимания заслуживают факты увеличения концентрации гидрокарбонатов и сульфатов выше таковых в исходных пластовых и закачиваемых водах, повышения Eh вод. Анализ данных натуральных наблюдений показывает, что увеличение содержания гидрокарбонатов происходит в результате следующих процессов: 1) выщелачивания карбонатов из пород опресненными пластовыми водами; 2) обогащения пластовых вод продуктами взаимодействия пород с соляной кислотой в случаях обработки ею призабойной зоны добывающих скважин; 3) генерации углекислоты в ходе биохимического окисления растворенных органических соединений (что

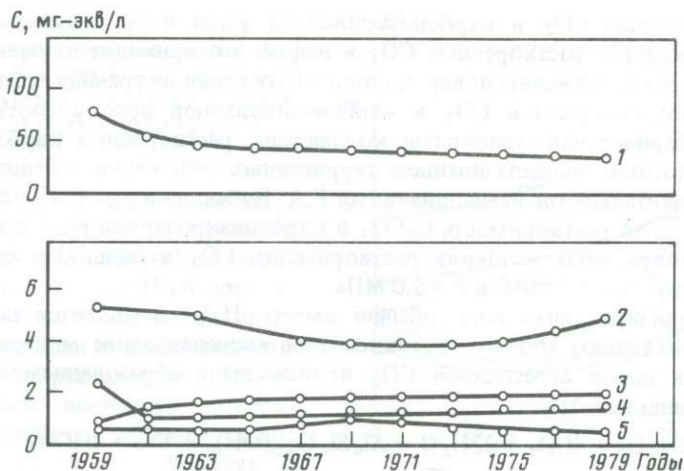


Рис. 49. Динамика концентраций хлорид-ионов (1), кальция (2), магния (3), бикарбонат- и карбонат-ионов (4), сульфатов (5) в загрязненных пластовых водах нефтяного месторождения Кюурвдаг

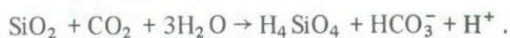
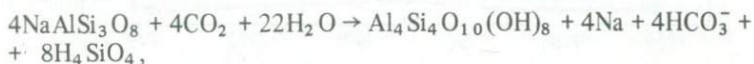
будет рассмотрено ниже). Опресненные пластовые воды, как правило, агрессивны к карбонатным породам. Поэтому наибольшие концентрации гидрокарбонатов отмечаются в сильно опресненных пластовых водах. Источником поступления сульфатов в пластовые воды являются закачиваемые воды и сульфидные минералы пород, сульфидная сера которых окисляется с образованием сульфат-ионов при повышении Eh вод.

Энергетический кризис 1970-х годов стимулировал использование физико-химических и химических методов повышения нефтеотдачи продуктивных пластов. Они основаны на введении в коллектора химических соединений, изменяющих физические свойства нефтей на границе раздела нефть—газ, нефть—вода. Наибольшее распространение получили следующие методы: закачка карбонизированной воды; CO<sub>2</sub> (в виде оторочки) и карбонизированной воды; заводнение с применением ПАВ; полимерное загущение воды; внутрипластовое сульфирование нефти. Таким образом началось поступление соединений, не характерных для подземных вод II и III подзон техногенеза.

Применение CO<sub>2</sub> и карбонизированной воды для повышения нефтеотдачи считается целесообразным в условиях пластового давления не ниже 5,6 МПа при  $t = 24 \div 70^\circ\text{C}$ , нефтенасыщенности коллекторов  $\geq 30\text{--}35\%$  и минерализации пластовых вод до 100 г/кг [14, 18]. Отсюда следует, что использование жидкой CO<sub>2</sub> и карбонизированной воды ограничивается термобарическими и гидрогеохимическими условиями II подзоны техногенеза. Для вытеснения нефтей малой и средней вязкости (0,002–0,10 Па · с) применяется оторочка из жидкой CO<sub>2</sub> (4–10% от объема порового пространства), проталкиваемая карбонизированной водой с концентрацией CO<sub>2</sub> 4–5%. На месторождениях с более вязкими нефтями (> 0,10 Па · с) используется только карбонизированная вода.

Поступление  $\text{CO}_2$  и карбонизированной воды в продуктивный пласт сопровождается растворением  $\text{CO}_2$  в нефти, что приводит к уменьшению ее вязкости и снижению поверхностного натяжения на границе нефть—вода, изменению содержания  $\text{CO}_2$  в карбонизированной воде в соответствии с термобарическими условиями коллектора, растворением карбонатов и углекислотным выщелачиванием терригенных отложений. Специальными экспериментальными исследованиями Г.А. Бабаляна и др. [14] установлена предельная растворимость  $\text{CaCO}_3$  в карбонизированной воде при наиболее благоприятных условиях растворимости  $\text{CO}_2$  в воде. Она составила  $0,68 \text{ мг/см}^3$  для  $t = 20^\circ\text{C}$  и  $P = 8,0 \text{ МПа}$ .

Карбонизированная вода обычно имеет рН 3,4 и является активным выщелачивающим агентом. Углекислотное выщелачивание минералов терригенных пород агрессивной  $\text{CO}_2$  происходит с образованием коллоидной кремнекислоты:

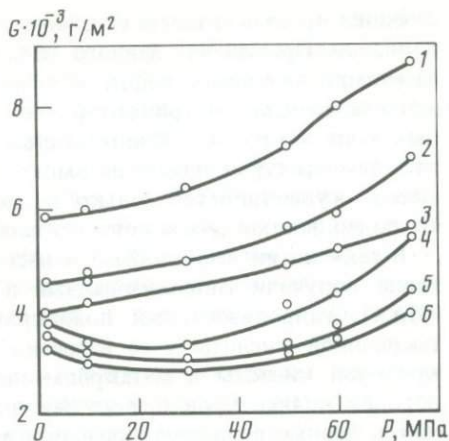


Процессы углекислотного выщелачивания приводят к существенному изменению проницаемости пород. Так, установлено, что фильтрация карбонизированной воды через девонские песчаники Арланского нефтяного месторождения с различным содержанием карбонатного цемента приводила к увеличению проницаемости на 5–36% в течение первых 60 сут [14]. Эксперименты с образцами доломита каширо-подольского горизонта среднего-верхнего карбона показали увеличение проницаемости на 6–75%. При этом установлено, что процесс растворения наиболее активно протекает в порах радиусом 6–8 мкм, в результате чего увеличивается общее число пор радиусом 5–13 мкм.

При смешении карбонизированной воды с пластовыми водами наблюдается уменьшение рН последних до 4–4,8, увеличение в них концентрации гидрокарбонат-ионов на фоне общего снижения содержания растворенной  $\text{CO}_2$  по сравнению с исходной карбонизированной водой. Такое снижение концентрации растворенной  $\text{CO}_2$  обусловлено не только смешением рассматриваемых вод, но и эффектом "высаливания". Последний определяется как минерализацией пластовых вод, так и их ионно-солевым составом. Увеличение содержания гидрокарбонат-ионов в пластовых водах происходит за счет их поступления из карбонизированной воды и образования в результате углекислотного выщелачивания карбонатных и терригенных пород. При смешении карбонизированной воды с пластовыми водами терригенных отложений отмечается их обогащение кремнекислотой вследствие углекислотного выщелачивания силикатов и алюмосиликатов.

Как отмечалось выше, для увеличения нефтеотдачи широкое применение нашли ПАВ. В основном сейчас используются неионогенные и анионные ПАВ. Их оптимальная концентрация в нагнетаемой воде составляет 0,05%. ПАВ снижают поверхностное натяжение на границе раздела нефть—вода; сорбируясь на породе, вытесняют с ее поверхности нефть и диспергируют последнюю в потоке воды, улучшая смачивание пород водой. Концентрация ПАВ в пластовых водах контролируется двумя процессами —

Рис. 50. Сорбция ПАВ ( $K_{1,50}$ ) из 0,5%-ного раствора кварцевым песком (1–3) и кальцитом (4–6) при температурах 20 (1, 4), 50 (2, 5) и 80 °С (3, 6) по Н.Д. Таирову [207]



сорбцией и биохимической деструкцией. Рисунок 50 отражает основные закономерности сорбции ПАВ. Сорбция ПАВ породами относится к категории физической сорбции и, следовательно, при прочих равных условиях определяется величиной поверхности сорбента. Отсюда ясно, что в водоносных породах с большей пористостью и трещиноватостью сорбционные процессы с участием ПАВ развиты в большей степени. Сорбция ПАВ породами терригенных отложений обычно выше, чем карбонатных. Как видно на рисунке, с ростом температуры сорбция ПАВ уменьшается, а с увеличением пластового давления — возрастает.

Биохимическая деструкция ПАВ в гидрогеохимических и термобарических условиях II и III подзон техногенеза континентальной гидролитосферы ограничивается видовым составом техногенных биоценозов, химическим составом и свойствами самих ПАВ, температурой, минерализацией и окислительно-восстановительными условиями пластовых вод. Как показано в разделе настоящей главы, посвященном загрязнению подземных вод I подзоны, в пределах нефтегазоносных месторождений биодеструкция ПАВ наиболее активна в условиях наличия растворенного кислорода. Такие условия создаются только вблизи нагнетательных скважин. Помимо аэробов, отдельные виды анаэробной микробиоты используют поверхностно-активные вещества как источник органического углерода. Исследованиями Л.Г. Фаткуллина и Г.Г. Ягафарова [222] закачиваемых и пластовых вод Арланского нефтяного месторождения Башкирской АССР установлено, что ПАВ ассимилируются сульфатвосстанавливающими бактериями. Поскольку ПАВ повышают проницаемость клеточной мембраны микроорганизмов, действие отдельных их категорий различно [124, 228, 230]. Для сульфатвосстанавливающих бактерий характерен следующий вид влияния ПАВ на изменение проницаемости клеточной мембраны [222]:

Катионные > анионные > неионогенные.

Повышение проницаемости клеточных мембран катионными ПАВ приводит к такому увеличению их содержания в плазме клеток, которое вызывает гибель микроорганизмов. Поступление анионных и неионогенных ПАВ в плазму происходит в меньшей степени, а действие их менее токсично. Поэтому их биодеструкция сульфатвосстанавливающими бактериями протекает достаточно интенсивно.

Одним из современных методов повышения нефтеотдачи является закачка в пласт оторочки 0,02–0,05%-ного раствора полимеров с после-

дующим проталкиванием ее обычной водой, используемой в процессе заводнения. Применение данного метода ограничивается следующими показателями: вязкостью нефти в пластовых условиях 0,003–0,05 Па · с; использованием внутриконтурного заводнения преимущественно песчаных коллекторов с проницаемостью 0,2–1,0 Д с начала разработки залежи; температурой пласта не выше 100°С. Таким образом, закачка полимеров осуществляется только в пределах II подзоны и верхней части III подзоны техногенеза континентальной гидродолисоферы.

В технологии нефтедобычи в настоящее время наибольшее распространение получили гидролизованный и негидролизованный полиакриламид (ПАА), гидролизованный полиакрилонитрил (ГИПАН), сополимер метакриловой кислоты и ее натриевой соли ("комета"), сополимер метакриловой кислоты и метакриламида ("метас"). Миграция полимеров в породах коллекторов при их заводнении практически не изучена. Имеющиеся данные позволяют выделить в качестве основных процессов, контролирующих их содержание в водах, сорбцию и гидролиз. Ввиду наличия в молекуле полимеров таких функциональных групп, как карбоксильные, амидные, нитрильные, сорбция их породами происходит по типу хемосорбции (десорбция находится на уровне 30%).

Экспериментальные и натурные исследования в основном проводились по сорбции ПАА. Динамическая сорбция слабогидролизованного ПАА на кварцевом песке с размером зерен 0,10–0,15 мм характеризовалась поглощением 0,01–0,08 мг/г, или в среднем 18,54 г/см<sup>2</sup>. Хемосорбция ПАА из 0,5% раствора известняком Орлянского месторождения составляла 1,6 мг/г. Сорбция на известняке из 0,05%-ного раствора ПАА была существенно меньше, 0,22 мг/г, что свидетельствует о прямой зависимости сорбции от исходной концентрации сорбата. Эксперименты с глинистым песчаником Усть-Балыкского нефтяного месторождения при  $t = 78^\circ\text{C}$  (температура продуктивного пласта) показали сорбцию ПАА, равную 0,057 мг/г, или 120 г/см<sup>2</sup> [59]. Анализ экспериментальных данных показывает, что хемосорбция полимеров горными породами происходит в основном путем образования комплексных соединений с обменными катионами песков и песчаников, с кальцием карбонатных пород. Как видно из приведенных выше материалов, сорбция полимеров карбонатными породами больше, чем песками и песчаником, с чем и связано ограничение применения полимеров для повышения нефтеотдачи только песчаных коллекторов.

В пластовых условиях полимеры в той или иной степени гидролизуются. Интенсивность гидролиза находится в прямой зависимости от температуры. Конечным продуктом гидролиза ПАА является аммониевая соль полиакриловой кислоты.

Для повышения нефтеотдачи на отдельных месторождениях применяется внутрипластовое сульфирование нефти путем закачки серной кислоты. Серная кислота взаимодействует с алканами и арилами нефтей с образованием анионных ПАВ: алкиларилсульфокислот, алкилсульфокислот и их натриевых солей. При последующей закачке воды в коллектор наблюдается локальное повышение ее температуры в результате растворения остаточной серной кислоты, понижение ее pH, обогащение указанными ПАВ и продуктами сернокислотного выщелачивания пород.

Значительные изменения термобарических и гидрогеохимических ус-

ловий в процессе эксплуатации месторождений нередко приводят к образованию таких техногенных осадков, как гипс и карбонат кальция. Как отмечалось ранее, источником сульфат- и карбонат-ионов в пластовых водах являются породы (минимальное содержание кальцита 0,2 и гипса 0,4 мас.% [30]), закачиваемые воды заводняемых месторождений и "остаточные" пластовые воды коллекторов (при внутриконтурном заводнении), генерация сульфатов и  $\text{CO}_2$  в результате биохимических процессов. Основным фактором осаждения гипса и карбонатов является техногенное изменение термобарических условий. Как показано в главе IV, вероятность образования рассматриваемых соединений существенно повышается в целом с понижением давления и увеличением температуры пласта.

В настоящее время установлено, что в продуктивных пластах нефтегазодносных бассейнов в зависимости от геохимических и температурных условий выпадают в осадок соединения определенного состава [29, 146]. Так, в процессе эксплуатации Западно-Сибирских месторождений наблюдается преимущественное образование кальцита. Для месторождений Волго-Уральского бассейна и Южного Мангышлака типично осаждение соответственно гипса и кальцита. Интенсивность осаждения кальцита колеблется в пределах 0,44–10 г на 1 м<sup>3</sup> воды, а для месторождений Среднего Приобья составляет около 1000 т/год [146]. При этом наблюдается образование следующих парагенетических ассоциаций: гипс–барит–целестин и кальцит–баритокальцит–стронцианит–сидерит.

В процессе эксплуатации нефтегазовых месторождений происходит обогащение пластовых вод отдельными нефтяными компонентами и постепенная их дегазация. Изменение содержания в водах отдельных видов органических соединений нефтей и растворенных газов связано с техногенным изменением термобарических и гидрогеохимических условий, с формированием техногенных биоценозов. По сравнению с пластовыми водами I подзоны во II и III подзонах пластовые воды более обогащены нефтяными углеводородами, что в первую очередь обусловлено более высокими температурами. Рисунки 48 и 51 показывают, что с ростом температуры растворимость алканов и арилов в пластовых водах увеличивается. Однако в результате эффекта "высаливания" содержание нефтяных углеводородов при прочих равных условиях в пластовых водах хлоридного натриевого состава выше по сравнению с хлоридными кальциевыми водами (см. рис. 48). Одновременно дегазация пластовых вод приводит к повышению растворимости в них нефтяных углеводородов (см. рис. 51). Тем не менее накоплению последних в рассматриваемых водах препятствуют процессы их биохимической деструкции.

Специальными микробиологическими исследованиями, выполненными особенно в 1980-е годы, было доказано формирование техногенных биоценозов в пластовых водах заводняемых нефтяных месторождений [24–26, 57, 147, 148, 150, 158, 183]. Указанными авторами было проведено детальное изучение микробиоты пластовых вод на заводняемых нефтяных месторождениях Апшерона и Волго-Уральского нефтяного бассейна. Как показали полученные результаты, техногенные биоценозы пластовых вод представлены углеводородокисляющими бактериями, сапрофитами, бродильными и сульфатвосстанавливающими бактериями, метаногенами,

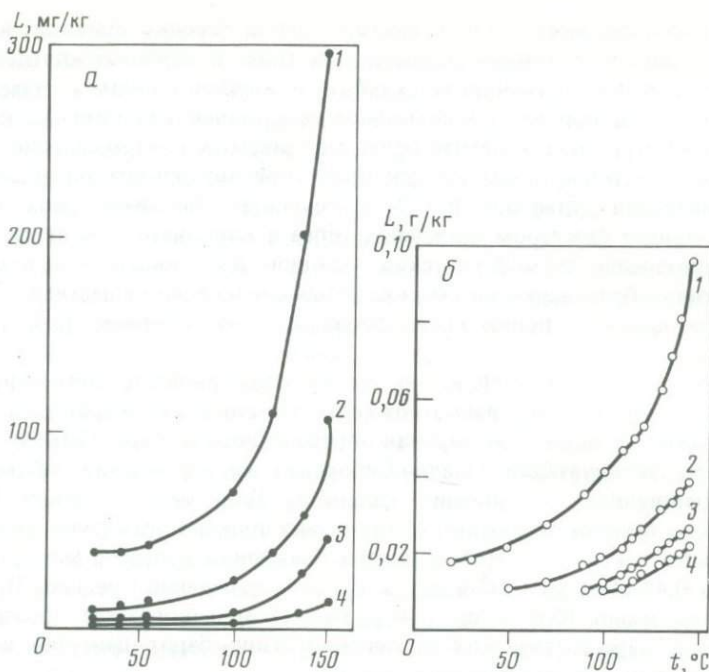


Рис. 51. Температурная зависимость растворимости органических соединений в воде  
 а: 1 — пентан, 2 — гексан, 3 — гептан, 4 — октан; 1–4 — дистиллированная вода, не насыщенная газами при 33,4 МПа; б: бензол; 1 — дистиллированная вода, не насыщенная газами; 2–4 — дистиллированная вода, насыщенная при 33,4 МПа соответственно метаном, углекислым газом и пропаном

которые активно развиваются как в карбонатных, так и терригенных коллекторах. Табл. 36 дает представление о численности микробиоты в пластовых и закачиваемых водах одного из нефтяных месторождений Апшерона [150].

На месторождении Бинагады добывается нефть подкирмакинской свиты среднего плиоцена, которая отличается незначительным содержанием серы (0,28%) и следующим фракционным составом (в %): алканы 0,63, цикланы 10,3, арены 0,1. Пластовые воды подкирмакинской свиты здесь имеют хлоридный натриевый состав и минерализацию до 45 г/л (глубина 600–675 м). В разработке данного месторождения заводнение применяется с 1954 г. В период 1954–1955 гг. для заводнения использовалась вода оз. Беюкшор, 1956–1958 гг. — смесь озерной и морской воды, а с 1959 г. — вновь озерная вода. Вода оз. Беюкшор имеет следующий химический состав: в летний период pH 8,6, минерализация 6,8 г/л, содержание основных компонентов (в мг/л):  $\text{HCO}_3^-$  100,1;  $\text{Cl}^-$  3504,3;  $\text{SO}_4^{2-}$  621,6;  $\text{Ca}^{2+}$  0,3;  $\text{Mg}^{2+}$  28,2;  $\text{Na}^+$  2552,3; в зимний период pH 8,2, минерализация 1,7 г/л, содержание основных компонентов (в мг/л):  $\text{HCO}_3^-$  2,0;  $\text{Cl}^-$  845,7;  $\text{SO}_4^{2-}$  193,0;  $\text{Ca}^{2+}$  2,5;  $\text{Mg}^{2+}$  7,8;  $\text{Na}^+$  630,5.

Таблица 36

Численность микроорганизмов различных групп в водах нефтяного месторождения Бинагады Азербайджанской ССР (клетки/мл)

Номер скважины	Бактерии				
	нефтеокисляющие	сапрофиты	броидильные	сульфатовос- становливаю- щие	метаногены
Нагнетаемая вода	$10^3$	$10^4$	$10^4$	$10^5$	+
1832	$10^3$	$10^4$	$10^2$	$10^6$	$10^2$
2411	0	0	10	$10^3$	$10^3$
6012	0	0	$10^2$	$10^3$	$10^4$
2486	0	0	10	$10^3$	$10^2$
6065	$10^4$	10	$10^2$	$10^3$	$10^3$

Примечания. 1. Знак "+" означает наличие малого количества бактерий.  
2. Скважина 1832 – нагнетательная, остальные – эксплуатационные.

Из табл. 36 видно, что нагнетаемая озерная вода содержит практически бактерии всех указанных выше групп. В результате жизнедеятельности рассматриваемой микробиоты в пластовых условиях изменяются качественно-количественный состав растворенных нефтяных углеводов, газов, содержания сульфатов и гидрокарбонатов.

В биодеструкции растворенных нефтяных углеводородов принимают участие бактерии следующих родов: *Mycobacterium*, *Mycosoccus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Acetobacter*, *Alcalibacter*. Наибольшей метаболической активностью отличаются бактерии первых четырех родов. О техногенном происхождении углеводородокисляющей микробиоты свидетельствуют следующие факты: ее отсутствие в пластовых водах до заводнения месторождений, ее наличие в закачиваемых в пласт водах (см. табл. 36), активное развитие в опресненных и пресных водах как граммотрицательных, так и грамположительных углеводородокисляющих бактерий, выделенных из пластовых (попутных) вод разной минерализации.

Наибольшее число углеводородокисляющих бактерий наблюдается в пластовых водах вблизи нагнетательных скважин, через которые поступает растворенный кислород. По мере удаления от них количество рассматриваемых бактерий сокращается до нуля, что обусловлено быстрым уменьшением содержания растворенного кислорода (до нуля). Изучение их метаболической активности как функции минерализации пластовых вод показало следующее. Бактерии родов *Mycosoccus*, *Mycobacterium* и *Alcaligenes* устойчивы к содержанию NaCl до 50 г/кг, а культура *Mycosoccus ruber* – до 100 г/кг. Микроорганизмы из родов *Pseudomonas*, *Flavobacterium* и *Corynebacterium* сохраняют достаточную метаболическую активность в пластовых водах заводняемых нефтяных месторождений с минерализацией до 50, 70 и 120 г/л соответственно. Если принять метаболическую активность углеводородокисляющей микробиоты в пресной воде за 100%,

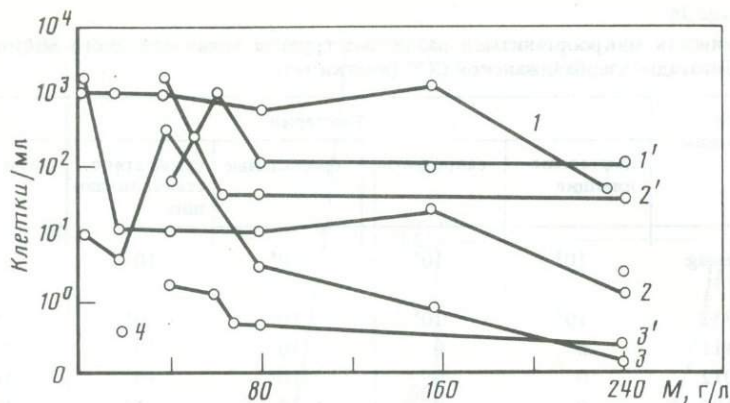


Рис. 52. Зависимость метаболической активности техногенных микробиоценозов от минерализации пластовых вод при заводнении Ярино-Каменоложского нефтяного месторождения

1, 1' — гетеротрофы; 2, 2' — углеводородоокисляющие, 3, 3' — сульфатвосстанавливающие бактерии; 4 — метаногены; 1-3, 1'-3' — загрязненные пластовые воды соответственно терригенной и карбонатной толщ

то таковая в пластовых водах с минерализацией 256 г/л варьирует в пределах от нуля до 20% для отдельных культур. В качестве примера на рис. 52 графически изображена зависимость метаболической активности бактерий *Flavobacterium perigrinum*, *Mycobacterium rubrum* и *Corynebacterium fascians* от минерализации пластовых вод при внутриконтурном заводнении терригенной толщ Ярино-Каменоложского нефтяного месторождения Пермского Прикамья [26], которое эксплуатируется с 1956 г. Здесь добывается малосернистая (0,54%) метаново-нафтенная нефть (алканы 5,5%, цикланы 9,1%, арены 0%) из башкиро-намульского и яснополянского коллекторов нижнего и среднего карбона. Внутриконтурное заводнение применяется с 1964 г., для чего используется вода р. Чусовой и попутные воды из отстойников. До 1978 г. в пласт периодически закачивали мало-минерализованные пластовые воды соликамских отложений. Бактерии указанных выше видов выделены из попутных вод эксплуатационных скважин. Из рис. 52 видно, что наибольшей адаптацией к солености пластовых вод отличаются бактерии *C. fascians*.

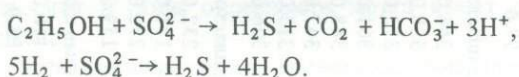
В водах с минерализацией 123 г/л их метаболическая активность находится на уровне 87%, а в рассолах с минерализацией 256 г/л — 20%. В тех же пластовых водах метаболическая активность у бактерий *M. rubrum* составляет соответственно 45 и 10%. Для бактерий *F. perigrinum* барьер солености соответствует минерализации 72,4 г/л.

Процесс биодеструкции растворенных нефтяных углеводородов бактериями завершается образованием спиртов, жирных ( $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ) и летучих (уксусной, пропионовой, масляной) карбоновых кислот. Так, например, в экспериментах по биодеструкции растворенных в пластовых водах углеводородов Бондюжской нефти, проведенных с углеводородоокисляющими бактериями в атмосфере аргона при  $t = 28^\circ C$  в течение 10 сут, наблюдалось образование следующих органических соединений

(в мг/л): метанол 11,5; этанол 40,0; уксусная кислота 127,0; пропионовая 5,0; масляная кислота 2,0 [24].

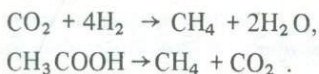
Бродильные бактерии пластовых вод заводняемых нефтяных месторождений представлены родом *Clostridium* (*Cl. pasteurianum*; *Cl. butylicum*; *Cl. acetobutylicum*). Их питательным субстратом являются метаболиты биодеструкции нефти углеводородокисляющими бактериями. Как установлено Т.Н. Назиной [149, 150], в отсутствие метаногенов бродильные бактерии продуцируют уксусную кислоту, молекулярный водород и  $\text{CO}_2$ . В присутствии метаногенов конечным продуктом жизнедеятельности сообщества является метан.

Сульфатовосстанавливающие бактерии пластовых вод заводняемых нефтяных месторождений относятся к родам *Desulfovibrio* (*D. desulfuricans*; *D. africanus*; *D. vulgaris*), *Desulfobacter*. Из пластовых вод нефтяных месторождений Западной Сибири выделены спорообразующие термофильные сульфатовосстанавливающие бактерии *Desulfotomaculum nigrificans*. Бактерии большинства видов являются галофилами. В качестве донора электронов они используют продукты жизнедеятельности углеводородокисляющих бактерий и молекулярный водород, продуцируемый бродильной микробиотой. Акцептором электронов является сера сульфат-ионов. Основными продуктами жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий являются сероводород,  $\text{CO}_2$  и гидрокарбонат-ионы:



Сульфатредукция обычно наблюдается при заводнении коллекторов сульфатсодержащими водами. Она приводит к уменьшению концентрации сульфат-ионов и повышению содержания бикарбонатов и растворенного сероводорода.

Из числа метаногенов в пластовых водах заводняемых месторождений преобладают бактерии из родов *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanosarcina*. Метаногены обычно присутствуют только в пластовых водах заводняемых месторождений. Это обусловлено наличием питательных субстратов, продуцируемых углеводородокисляющими, бродильными и сульфатовосстанавливающими бактериями. Исследования метаногеновых ассоциаций показывают их высокую устойчивость к повышенной минерализации пластовых вод (до 150 г/л) и содержанию сероводорода (до 585 мг/л). Суммарная интенсивность метаногенеза складывается из процессов восстановления  $\text{CO}_2$  водородом и восстановления метильной группы уксусной кислоты:



По данным М.В. Иванова и др. [83], 3–69% техногенного метана образуется из уксусной кислоты. В табл. 37 приведены материалы, характеризующие жизнедеятельность сообщества метаногенов и сульфатовосстанавливающих бактерий в рассмотренных выше пластовых водах Бондюжского месторождения [83]. Из таблицы следует, что метанообразование происходит наиболее интенсивно в сильноразбавленных пластовых водах. В высоко-

Таблица 37

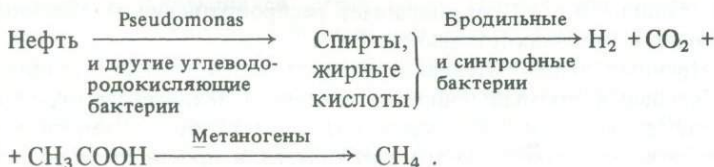
Показатели жизнедеятельности сообщества метаногенов и сульфатовосстанавливающих бактерий в водах Бондюжского нефтяного месторождения Татарской АССР

Номер скважины	Минерализация вод, г/л	рН вод	Еh вод, мВ	Концентрация, мг/л			Численность бактерий, клетки/мл		Интенсивность метаногенеза, $10^{-6}$ мл/л · сут $\text{CH}_4$
				$\text{C}_{\text{орг}}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HCO}_3^-$	сульфатовосстанавливающие бактерии	метаногены	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Закачиваемые пресные воды									
428	0,7	7,3	+405	—	0,7	102,0	4000	25 000	0
28	0,8	8,8	+330	—	0,3	97,6	6000	13 000	0
Сильноопресненные пластовые воды									
348	8,0	7,0	+80	5,0	3,0	348,0	9000	6000	145,7
265	10,0	7,0	+65	12,0	2,9	358,0	8000	2500	106,0
295	15,0	7,0	+100	16,1	1,0	373,0	250	6000	227,0
47	30,0	6,9	+80	12,0	1,4	361,0	1600	2500	195,0
303	45,0	6,9	+100	5,0	1,4	348,0	4000	2500	305,0
94	58,0	6,8	+75	6,0	0,6	347,0	250	600	181,0
210	63,5	6,8	+75	32,0	0,8	313,0	200	250	91,3
254	80,0	6,7	+65	31,5	1,3	326,0	1500	250	159,6
Слабоопресненные пластовые воды									
371	140,0	6,6	+130	38,0	0,3	232,0	3000		14,8
256	140,4	6,5	+150	173,0	1,0	171,0	6000	250	15,6
370	150,0	6,4	+115	124,0	2,4	272,0	0	250	28,9
323	170,0	6,5	+150	145,4	1,7	159,0	0	0	0
Высокоминерализованные пластовые воды									
316	233,2	5,8	+140	244,0	12,0	110,0		0	0
306	234,4	5,7	+150	0	27,3	85,0	0	0	0
66	239,6	5,9	+150	0	29,1	85,1	0	0	0

минерализованных пластовых водах метаногенез отсутствует. В результате жизнедеятельности метаногенов и сульфатовосстанавливающих бактерий, которая в рассматриваемых водах протекает синтрофно (в связи с низкой концентрацией сульфат-ионов), содержание  $C_{орг}$  существенно уменьшается. По сравнению с высокоминерализованными пластовыми водами значительно сокращается концентрация уксусной кислоты на фоне роста содержания бикарбонатов и метана. Специальные расчеты интенсивности метанообразования показали, что для месторождения Бинагады она составляет 0,07–0,97, для Бондюжского месторождения  $(0,1 \div 3) \cdot 10^{-4}$  мл/л · сут  $CH_4$  [24, 150].

В целях доказательства современного метанообразования в пластовых водах заводняемых нефтяных месторождений был определен изотопный состав углерода метана и гидрокарбонатов пластовых вод Бондюжского нефтяного месторождения [83]. Соответствующие данные представлены в табл. 38, из которой видно, что в составе растворенных газов, помимо метана, присутствуют тяжелые углеводороды ( $C_2-C_5$ ). Величины  $[CH_4]/[C_2-C_5] < 2$  не характерны для горючих газов микробиологического происхождения. Однако в процессе заводнения месторождения по мере опреснения пластовых вод происходит облегчение изотопного состава углерода метана и утяжеление такового гидрокарбонатов. С учетом того, что метаногенез более интенсивен в опресненных водах, можно сказать, что в зоне опреснения метан имеет современный бактериальный генезис.

Рассмотренные выше материалы свидетельствуют о том, что формирование микробиоценозов в пластовых водах заводняемых месторождений происходит в два этапа. На первом этапе преимущественно развиваются аэробные углеводородокисляющие бактерии вблизи нагнетательных скважин. По мере расходования ими растворенного кислорода и накопления в водах соответствующих метаболитов активизируются факультативные аэробы и анаэробы. Полный цикл трансформации растворенных нефтяных компонентов можно представить следующим образом [150]:



Как отмечалось в главе I, основной тенденцией нефтегазодобычи является постепенное увеличение глубины эксплуатационных скважин. В связи с этим возникает вопрос о граничных условиях формирования техногенных микробиоценозов в пластовых водах. Учитывая, что питательным субстратом для анаэробов служат метаболиты, образующиеся в результате жизнедеятельности углеводородокисляющих бактерий, а также то, что основные анаэробы или относятся к числу галофилов, или легко адаптируются в условиях повышенной солености пластовых вод, можно утверждать, что лимитирующей стадией формирования техногенных микробиоценозов является отмеченная выше первая стадия, точнее, условия, необхо-

Таблица 38

Изотопный состав углерода метана и гидрокарбонатов пластовых вод Бондюжского нефтяного месторождения

Минерализация вод, г/л	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	[CH <sub>4</sub> ] Σ [C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub> ]	δ <sup>13</sup> C, ‰	
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>4</sub>
> 200	94		-26,8	-45,4
				-37,9 ÷ -52,1
140-200	233	1,40	-23,5	-52,0
				-46,0 ÷ -59,2
< 100	347	1,84	-12,9	-53,8
				-43,7 ÷ -68,7

димые и достаточные для нормального развития углеводородокисляющих бактерий.

Согласно Ал.А. Петрову [169], температурная граница метаболической активности углеводородокисляющих бактерий соответствует  $t = 50 \div 60$  °С при оптимуме 40 °С. Кроме того, как видно из изложенного выше, большее значение имеет барьер солености пластовых вод, который находится на уровне 120 г/л. Формирование при заводнении пластовых вод с температурой  $\leq 60$  °С и минерализацией  $\leq 120$  г/л определяется температурой пласта-коллектора (при внутриконтурном заводнении), пластовых вод законтурной зоны (при законтурном заводнении), закачиваемых вод, их минерализацией, количеством нагнетаемых вод, сроком применения заводнения. При заводнении пресными и слабоминерализованными водами, имеющими, как правило,  $t \leq 20 \div 30$  °С, формирование техногенных микробиоценозов охватывает II и III подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы. Закачка промышленных сточных вод, а также стоков нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических предприятий с  $t = 10 \div 80$  °С и минерализацией 10–260 г/л, содержащих ингибирующие соединения (ПАВ, фенолы и т.д.), ограничивает распространение техногенных микробиоценозов в пределах II подзоны.

Из рассмотренных выше материалов следует, что в регионах развития нефтегазодобывающей промышленности значимость техногенеза огромна. Действие техногенных факторов здесь охватывает зону интенсивного, замедленного и весьма замедленного водообмена и проникает в область физически связанной воды. Техногенная метаморфизация пластовых вод в основном сводится к формированию соленых, повышенной солености вод и слабых рассолов преимущественно хлоридного натриевого, кальциевого состава с повышенным содержанием гидрокарбонатов и ряда органических соединений, не имеющих себе аналогов в природной обстановке. Приоритетными процессами техногенной метаморфизации подземных вод являются углекислотное выщелачивание водовмещающих пород, гидролиз, образование техногенных гипса и кальцита, сорбция, биодеструкция нефтяных углеводородов, сульфатредукция, метаногенез. Отличительной особенностью техногенеза в районах нефтегазодобычи является формирование в пластовых водах техногенных микробиоценозов, основная роль

которых сводится к биодеструкции нефтяных углеводородов, отдельных ПАВ и генерации техногенных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Материалы настоящей главы свидетельствуют о том, что добыча энергетического сырья сопряжена со значительными изменениями геолого-гидрогеологических (в том числе и гидрогеохимических) природных условий, формированием биокосных систем. По сравнению с другими видами геологической деятельности человека они выделяются охватом всей мощности зоны техногенеза континентальной гидrolитосферы.

## Глава VII

### ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Многолетними исследованиями советских и зарубежных ученых установлено, что подземные воды урбанизированных территорий претерпевают существенные изменения в количественном и качественном отношении [41, 107, 180, 214, 216, 218, 258, 287-288, 296, 297]. Повсеместно отмечается сокращение эксплуатационных запасов пресных подземных вод вследствие интенсификации водоотбора и их загрязнения. Такие изменения являются результатом глобальных процессов урбанизации и промышленной интеграции.

Согласно демографическим прогнозам, население Земли к 2000 г. увеличится в 12–12,5 раз по сравнению с 1650 г. и составит 5,9–6,2 млрд. человек [8, 15, 305, 320, 348, 349]. Урбанистический взрыв, начавшийся во второй половине XIX столетия, привел к тому, что в 1980 г. городское население мира достигло 39,9%, в 2000 г. оно составит 48,2%, а в 2025 г. – 62,5% (табл. 39). Как видно из материалов таблицы, в 2000 г. в городах и городских агломерациях будет проживать 78% населения развитых стран и 40% населения развивающихся стран мира. Наибольшие темпы урбанизации характерны для Европы, Северной и Латинской Америки, Океании. К 2025 г. в странах перечисленных регионов городское население составит 78–86%. При этом число городских агломераций с населением  $\geq 1$  млн. человек увеличится в 2,5 раза по сравнению с 1975 г. и достигнет 439 в 2000 г. [348]. Из 86 агломераций с населением  $\geq 4$  млн. человек 61 будет находиться в развивающихся странах и лишь 25 – в развитых странах мира.

Урбанизированные территории, где проживает сейчас 42% городского населения земного шара, составляют всего 4% площади нашей планеты, причем ежегодный прирост ее находится на уровне 0,05–0,4 млн. га [339]. Рост городов и городских агломераций сопровождается отчуждением пахотных земель, концентрацией промышленного производства, увеличением сброса промышленных и бытовых отходов и, следовательно, загрязнением подземных вод.

Для урбанизированных территорий характерно химическое, бактериальное и тепловое загрязнение подземных вод. Наибольшему загрязнению, как правило, подвергаются грунтовые и трещинно-карстовые воды. При этом основными источниками загрязнения являются промышленные и бытовые

Таблица 39

Динамика городского и сельского населения в период 1970—2025 гг.

Регион	Городское население				Сельское население			
	1970 г.	1980 г.	2000 г.	2025 г.	1970 г.	1980 г.	2000 г.	2025 г.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Весь мир	1361	1768	2949	5122	2317	2664	3170	3073
	37,0	39,9	48,2	62,5	63,0	60,1	51,8	37,5
Развитые страны	724	799	990	1176	366	332	282	201
	66,4	70,6	77,8	85,4	33,6	29,4	22,2	14,6
Развивающиеся страны	655	971	1958	3934	1933	2330	2889	2884
	25,3	29,4	40,4	57,7	74,7	70,6	59,6	42,3
Европа	305	344	405	448	155	140	107	74
	66,2	71,1	79,0	85,9	33,8	28,9	21,0	14,1
Северная Америка	167	183	233	295	59	65	66	49
	73,8	73,8	78,0	85,8	26,2	26,2	22,0	14,2

	<u>162</u>	<u>370</u>	<u>663</u>	<u>923</u>	<u>121</u>	<u>196</u>	<u>202</u>	<u>173</u>
Латинская Америка	57,4	65,3	76,6	84,2	42,6	34,7	23,4	15,8
	<u>258</u>	<u>329</u>	<u>504</u>	<u>877</u>	<u>723</u>	<u>846</u>	<u>971</u>	<u>835</u>
Восточная Азия	26,3	28,0	34,2	51,2	73,7	72,0	65,8	48,8
	<u>236</u>	<u>357</u>	<u>764</u>	<u>1559</u>	<u>875</u>	<u>1047</u>	<u>1311</u>	<u>1260</u>
Южная Азия	21,2	25,4	36,8	55,3	78,8	74,6	63,2	44,7
	<u>50</u>	<u>135</u>	<u>360</u>	<u>899</u>	<u>169</u>	<u>335</u>	<u>493</u>	<u>643</u>
Африка	22,9	28,7	42,2	58,3	77,1	71,3	57,8	41,7
	<u>13,7</u>	<u>16,5</u>	<u>22,0</u>	<u>28,2</u>	<u>5,6</u>	<u>6,5</u>	<u>8,0</u>	<u>7,8</u>
Океания	70,8	71,6	73,1	78,4	29,2	28,4	26,9	21,6
	<u>138</u>	<u>167</u>	<u>230</u>	<u>296</u>	<u>106</u>	<u>98</u>	<u>80</u>	<u>59</u>
СССР	56,7	63,2	74,3	83,4	43,3	36,8	25,7	16,6

Примечания. 1. Числитель — народонаселение в млн. человек, знаменатель — в %. 2. Народонаселение Европы и Азии дано без СССР. 3. Таблица составлена на основе статистических и прогнозных данных ООН [320, 333, 334, 348].

Таблица 40

Типизация источников загрязнения геологической среды в пределах городов и городских агломераций по характеру их действия

Источники загрязнения		
постоянно действующие	периодически действующие	случайные
1	2	3
<p>Пруды-накопители, "белые моря", хвостохранилища, золоотстойники</p> <p>Каналы для переброски сточных вод</p> <p>Поля фильтрации</p> <p>Свалки бытовых и твердых промышленных отходов</p> <p>Загрязненные поверхностные воды (в областях питания)</p> <p>Некондиционные пластовые воды</p>	<p>Утечки технологических растворов и готовой продукции промышленных предприятий в местах их хранения и транспортировки</p> <p>Атмосферные осадки, загрязненные пылегазовыбросами промышленных предприятий и транспорта</p> <p>Атмосферные осадки, загрязненные продуктами выщелачивания твердых промышленных и хозяйственных отходов, сырья и готовой продукции</p> <p>Атмосферные осадки, загрязненные солями, применяемыми на автомагистралях для предотвращения гололеда</p> <p>Атмосферные осадки, загрязненные реагентами, применяемыми для закрепления слабых, просадочных грунтов</p> <p>Утечки нефтепродуктов на бензозаправочных станциях</p> <p>Сброс отработанных продуктов эксплуатации транспорта</p>	<p>Аварийные прорывы промышленной и хозяйственной канализации</p> <p>Аварийные прорывы тепловых магистралей</p>

отходы, технологические растворы, выхлопные газы автотранспорта, утечки горюче-смазочных материалов, реагенты, применяемые на автомагистралях для борьбы с гололедом и для повышения устойчивости оснований сооружений, загрязненные поверхностные воды в области питания, некондиционные природные подземные воды (табл. 40). Из общего числа источников загрязнения, приведенных в таблице, 58% составляют постоянно действующие источники, 36% периодически действующие и 6% случайные [214].

Практически все источники, перечисленные в табл. 40, вызывают химическое загрязнение подземных вод. К источникам бактериального загрязнения относятся поля фильтрации, свалки городских (преимущественно бытовых) отходов, загрязненные поверхностные воды. Источниками теплового загрязнения, как правило, являются утечки горячих технологических растворов промышленных предприятий, инфильтрация горячих сточных вод и утечки при авариях теплосети. Кроме того, изменение теплового режима грунтовых вод может быть результатом теплообмена с производственными сооружениями горячих производств (отдельные цеха металлургических и нефтеперерабатывающих заводов, градирни и т.п.). Нарушение естественного теплового режима подземных вод может быть следствием экзо- и эндотермических реакций, сопровождающих смешение природных вод с инфильтрующимися технологическими растворами и сточными водами, содержащими кислоты, щелочи, кальцинированную соду, хлоридные натриевые рассолы [217].

Помимо общих факторов формирования загрязненных подземных вод, рассмотренных в главе II, уровень загрязнения в пределах урбанизированных территорий определяется рядом специфических техногенных факторов. К ним относятся: 1) плотность промышленной и селитебной застроек; 2) уровень водопотребления и водоотведения; 3) наличие и качество работы промышленной и хозяйственной канализации, очистных сооружений; 4) упорядоченность удаления бытовых отходов; 5) плотность автомагистралей и интенсивность движения на них автотранспорта.

В современных городах и городских агломерациях выделяются следующие зоны, имеющие свою специфику загрязнения подземных вод: 1) промышленная, где сосредоточена основная часть промышленных предприятий; 2) промежуточная зеленая; 3) селитебная, включающая в основном жилые массивы; 4) переходная к сельскохозяйственным пригородам. Наиболее четко такое подразделение прослеживается в новых городах. В пределах старых урбанизированных территорий промежуточная зеленая зона нередко отсутствует или размер ее незначителен.

**Промышленная зона.** Анализ материалов многолетних исследований загрязнения подземных вод в пределах промышленных зон урбанизированных территорий показывает, что с гидрогеохимических позиций следует различать два самостоятельных явления — загрязнение вод существующих водоносных горизонтов и формирование новых техногенных водоносных горизонтов [218]. В первом случае инфильтрация загрязненных атмосферных осадков и (или) поверхностных и сточных вод или закачка последних приводят к локальному или региональному повышению уровня подземных вод и их загрязнению. Таким образом формируются подземные воды природно-техногенного происхождения. Во втором

случае имеет место образование техногенного горизонта грунтовых вод с аномальными составом и свойствами.

Загрязненные подземные воды первой категории формируются в пределах всей урбанизированной территории. Воды второй категории характерны в основном для промышленных зон. Практически все известные публикации по загрязнению подземных вод посвящены водам природно-техногенного происхождения. Закономерности их формирования нами рассмотрены в главе III. Поэтому здесь мы уделим особое внимание техногенным грунтовым водам промышленных зон урбанизированных территорий.

Формирование техногенных водоносных горизонтов является следствием нарушения водного баланса территории промышленных зон, когда приходная его часть значительно превышает расходную. Увеличение приходной статьи баланса обусловлено инфильтрацией сточных вод из накопителей, утечками технологических растворов, сырья, готовой продукции из разного рода коммуникаций; сокращением испаряющей поверхности ввиду застройки территории и проведения подъездных путей; нарушения термовлажностного режима зоны аэрации под влиянием высокотемпературных технологических процессов. Сочетание перечисленных факторов и преобладания в зоне аэрации глинистых и пылеватых разностей пород с низкими водопроводящими свойствами является главным условием образования техногенных водоносных горизонтов. Отсюда следует, что формирование техногенных грунтовых вод в основном типично для промышленных зон, где расположены предприятия с водоемким производством — химической, металлургической, нефтеперерабатывающей, горно-обогатительной, отчасти машиностроительной промышленности. Кроме того, формирование рассматриваемых вод наблюдается в пределах промышленных зон, где расположены предприятия пищевой промышленности, водопотребление которых незначительно, но применяемые технологические процессы вызывают коренную перестройку термовлажностного режима пород зоны аэрации.

В табл. 41 приведены данные, характеризующие удельное водопотребление и дополнительное инфильтрационное питание грунтовых вод урбанизированных территорий. Из таблицы следует, что чем выше удельное водопотребление, тем больше величина инфильтрационного питания. Исключение составляют лишь элеваторы и мукомольные заводы, в пределах промплощадок которых низкое удельное водопотребление компенсируется процессами накопления конденсированной влаги.

В целом формирование техногенных водоносных горизонтов характерно для регионов распространения ледниковых, озерных, озерно-ледниковых, аллювиальных, аллювиально-делювиальных, аллювиально-пролювиальных и морских терригенных отложений.

Натурные наблюдения показывают, что их образование отмечается как в гумидной, так и в полуаридной и аридной зонах при наличии указанных выше условий. Уровенный режим таких горизонтов имеет следующие особенности. Формирование их, как правило, начинается в период строительства промышленного предприятия и затем проходит в две стадии. На первой стадии наблюдается нестационарный восходящий режим, причем скорость подъема уровня во времени характеризуется экспонен-

Таблица 41

Удельное водопотребление и среднегодовая интенсивность инфильтрационного питания грунтовых вод урбанизированных территорий

Зона урбанизированной территории	Водопотребление на 1 га площади, м <sup>3</sup> /сут	Среднегодовая инфильтрация, м/сут (и · 10 <sup>4</sup> )
Промышленная		
металлургические заводы	1000–10 000	1,9–9,2
химические, нефтехимические и нефтеперерабатывающие заводы	5000–15 000	1–10
горно-обогатительные комбинаты	1700–8000	0,6–1,4
машино- и станкостроительные заводы	500–5000	
элеваторы, мукомольные заводы	< 50	1,6–1,9
Селитебная и промежуточная (зеленая)		0,3–3,3

Примечание. Таблица составлена по материалам [4, 68].

циальной зависимостью [4, 68]. Постепенно скорость подъема уровня замедляется, так как по мере приближения к поверхности усиливаются испарение, транспирация и растекание. Режим становится стационарным, цикличным, что типично для второй стадии. В зависимости от соотношения природных и техногенных факторов образование водоносных горизонтов завершается в 2–12-летний период. Их мощность варьирует в пределах 2–13 м.

Формирование техногенных горизонтов грунтовых вод наблюдается в пределах террас речных долин и на водораздельных пространствах. В качестве примера приведем данные водного баланса промышленных зон, где функционирование горно-обогатительных предприятий и элеваторов сопровождалось формированием рассматриваемых горизонтов (табл. 42). Горно-обогатительные предприятия отличаются значительным водопотреблением (см. табл. 42), большей протяженностью водоводов и канализации, из которых происходят утечки (13–68 и 1,2–35 км соответственно). Элеваторы, наоборот, не относятся к числу водоемких производств, но технологический процесс приводит к изменению термовлажностного режима зоны аэрации и накоплению конденсационных вод. Как видно из табл. 42, промышленные зоны горно-обогатительных предприятий расположены в зоне сухих степей, где испарение с земной поверхности превышает сумму атмосферных осадков. Они занимают водоразделы рек и балок, в пределах которых зона аэрации сложена лёссовидными суглинками и лёссами, подстилаемыми красно-бурыми неогеновыми глинами. Суглинки и лёсы характеризовались объемной массой 1,6–2,05 г/см<sup>3</sup> и пористостью 38–54%. Их коэффициент фильтрации варьировал в интервале 0,086–0,163 м/сут. Красно-бурые глины имели объемную массу 1,8–1,9 г/см<sup>3</sup>, пористость 39–43% и коэффициент фильтрации  $K_f = 0,014 \div 0,017$  м/сут. Элеваторы находятся в гумидной зоне в пределах надпойменных террас, сложенных аллювиальными суглинками и глинами. Объемная масса и пористость суглинков соответственно составляли 1,7–1,8 г/см<sup>3</sup> и 36–40%. Коэффициент фильтрации был равен 0,011 м/сут.

Таблица 42

Водный баланс промышленных зон урбанизированных территорий, характеризующихся формированием техногенных горизонтов грунтовых вод

Элемент рельефа	Занимаемая площадь		Водопотребление на 1 га общей площади, тыс. м <sup>3</sup> /сут	Длина водонесущих коммуникаций, км		атмосферные осадки
	общая, га	застроенная, %		водоводы	канализация	
<b>Горно-обогатительные предприятия</b>						
Водораздел	160,0	18	6,8	56,3	13,9	3401,4
	125,0	14	7,3	62,3	31,0	401,4
Пологий склон балки	32,0	7	3,0	14,9	1,7	462,0
Водораздел	50,0	16	2,0	38,1	33,7	462,0
<b>Элеваторы</b>						
Водораздел	68	—	—	—	—	425
Терраса реки	71	—	—	—	—	330

Примечания. 1. Таблица составлена по материалам [4, 176]. 2. Прочерк означает нулевые значения.

Таблица 43

Химический состав техногенных грунтовых вод промышленных зон урбанизированных территорий (г/л)

Химический тип воды	Число проб	Минерализация	рН	C <sub>орг</sub> , мг/л	Растворенные техногенные газы, мг/л		
					CO <sub>2</sub> (св.)	CO <sub>2</sub> (арг.)	H <sub>2</sub> S
Карбонатный	775	0,4–79,7	6,0–13,9	0,4–120,0	4,4–120,1	0–44,0	0–3,6
		5,2	9,2	30,5	28,7	3,3	0,3
Сульфатный	846	0,3–28,4	2,8–9,9	0,0–276,8	0–783,2	0–88,1	0–9,4
		5,0	6,8	28,4	110,5	4,6	1,5
Хлоридный	678	0,9–88,4	3,8–9,0	2,0–7200,0	0–435,6	0–610,0	0–225,0
		9,9	6,3	13,2	68,0	4,1	0,8

Примечание. Здесь и в табл. 44 в числителе – предел колебания величин, в знаменателе – средние значения.

Составляющие водного баланса, мм/год

приходные статьи		расходные статьи					всего
утечки из коммунаций	всего	испарение и транспирация		сток			
		норма	с учетом застройки	поверхностный		подземный	
				норма	с учетом застройки		
Горно-обогатительные предприятия							
79,5	480,9	490,0	401,8	25,0	20,5	32,0	454,3
228,0	629,4	490,0	451,5	25,0	21,5	32,0	505,0
162,0	624,0	486,0	437,4	25,0	22,8	32,0	491,9
137,0	599,0	486,0	442,3	25,0	21,5	32,0	497,1
Элеваторы							
—	425	332	226	71,3	48,5	67	341,5
—	330	272	193,1	32,4	23,0	72	288,1

$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
<u>0-17,1</u>	<u>0,1-28,9</u>	<u>0,06-0,8</u>	<u>0,02-1,05</u>	<u>0-19,7</u>	<u>0-0,4</u>	<u>0-0,2</u>
1,6	1,3	0,1	0,3	1,8	0,04	0,03
<u>0-3,5</u>	<u>0,1-0,7</u>	<u>0,02-2,8</u>	<u>0,2-17,0</u>	<u>0,1-6,2</u>	<u>0,04-1,3</u>	<u>0,02-0,7</u>
0	0,3	0,66	2,24	0,9	0,2	0,3
<u>0-0,9</u>	<u>0,06-0,8</u>	<u>0,4-56,4</u>	<u>0,1-14,4</u>	<u>0,2-29,8</u>	<u>0,04-3,7</u>	<u>0,1-1,6</u>
0	0,3	4,3	1,8	2,4	0,6	0,4

Глины отличались объемной массой  $1,9 \text{ г/см}^3$ , пористостью 45% и  $K_{\phi} = 0,004 \div 0,01 \text{ м/сут}$ .

Из табл. 42 видно, что промышленные зоны по сравнению с природным фоном отличаются пониженным испарением и транспирацией, уменьшенным поверхностным стоком, что определяется плотностью промышленной застройки. Суммы приходных статей баланса, как правило, выше расходных. Утечки из водонесущих коммуникаций и хвостохранилищ горно-обогатительных предприятий составляют 19–58% приходной части водного баланса. Техногенная составляющая питания грунтовых вод на территории элеваторов складывается из утечек и конденсационных вод. По данным Г.Г. Потлова и Н.Н. Самойловой [176], питание конденсационными водами в условиях Западной Сибири в среднем достигает  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ м/сут}$ .

Воды техногенных водоносных горизонтов отличаются контрастностью по температуре, минерализации и химическому составу (табл. 43). Они относятся к сульфатному, хлоридному и карбонатному типам. Статистическая обработка гидрогеохимических материалов позволила нам установить средний химический состав вод каждого типа. При этом отмечается широкий диапазон варьирования pH, минерализации, концентрации растворенных техногенных газов и содержания основных компонентов. По химическому составу к водам сульфатного типа относятся воды от сульфатных, сульфатно-хлоридных до сульфатно-гидрокарбонатных натриевых и кальциево-натриевых. Воды хлоридного типа по химическому составу хлоридные, хлоридно-сульфатные, хлоридно-гидрокарбонатные натриевые, кальциевые, натриево-кальциевые, натриево-кальциево-магниевые. Воды гидрокарбонатного типа представлены гидрокарбонатными, карбонатными, карбонатно-гидрокарбонатными, гидрокарбонатно-сульфатными, гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми, кальциевыми, натриево-кальциевыми и натриево-магниевыми.

Из приведенных в табл. 43 материалов видно, что грунтовые воды техногенных водоносных горизонтов выделяются своей аномальностью. Аномальными являются воды сульфатного и хлоридного типов с  $\text{pH} > 8$ . Они характеризуются малой минерализацией ( $< 1 \text{ г/л}$ ) и формируются в результате инфильтрации щелочных растворов в глинистые и пылеватые грунты, содержащие гипс или  $\text{NaCl}$ . Щелочность таких вод определяется главным образом гидроксильными ионами. По химическому составу это воды сульфатные, сульфатно-гидрокарбонатные, хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые и кальциево-магниевые-натриевые. К числу аномальных относятся воды сульфатного типа повышенной солености, имеющие кислую реакцию. Обычно они формируются в результате инфильтрации сточных вод и технологических растворов с  $\text{pH} 1-5$ . Аномальными также являются и техногенные слабые рассолы хлоридного типа с  $\text{pH} 3,8-6,2$ , которые формируются вследствие инфильтрации кислых сточных вод, технологических растворов и атмосферных осадков, загрязненных продуктами выщелачивания сырья и готовой продукции в местах их складирования. Своей аномальностью выделяются слабые рассолы карбонатного натриевого состава с  $\text{pH} 9-13,8$ . Формирование их характерно для территорий промышленных предприятий, производящих или использующих в технологическом цикле содопродукты.

Техногенные грунтовые воды отличаются наличием растворенных техногенных газов и разного рода органических соединений. Растворенные газы в основном представлены углекислотой и сероводородом. Техногенная углекислота или поступает с кислыми и слабокислыми сточными водами, технологическими растворами и загрязненными атмосферными осадками и (или) образуется при растворении карбонатов, присутствующих в породах зоны аэрации. Сероводород поступает из утечек и образуется при биоокислении серосодержащих органических соединений. Растворенные органические соединения представлены главным образом алканами и цикланами.

**Селитебная зона.** Для селитебных зон урбанизированных территорий наиболее типично загрязнение подземных вод компонентами пылегазовыбросов промышленных предприятий, нитратами, свинцом газовой выбросов транспорта, нефтепродуктами из утечек на бензозаправочных станциях, компонентами солей, применяемых для борьбы с гололедом на автомагистралях, и реагентов, используемых для закрепления слабых, просадочных грунтов оснований сооружений. Компоненты пылегазовыбросов промышленных предприятий, загрязняющие подземные воды селитебных зон, обычно представлены тяжелыми металлами и летучими углеводородами. Источником нитратов здесь, как правило, являются утечки из хозяйственной канализации и культурный слой более ранних поселений, наличие которого характерно для территорий с историческим прошлым. Однако если деление города на промышленную и селитебную зоны достаточно условно, когда жилые массивы находятся вблизи промышленных предприятий, что наблюдается в старых городах, ореол промышленного загрязнения подземных вод захватывает селитебную зону. Тогда спектр загрязняющих компонентов значительно расширяется. В целом же при прочих равных условиях интенсивность загрязнения подземных вод в пределах относительно автономных селитебных зон определяется: 1) удаленностью от промышленной зоны; 2) возрастом жилой застройки; 3) плотностью водонесущих коммуникаций и их состоянием; 4) плотностью автомагистралей; 5) интенсивностью движения автотранспорта; 6) наличием и количеством бензозаправочных станций; 7) степенью комфортности территории.

Рисунок 12 показывает особенности загрязнения подземных вод селитебной зоны промышленными отходами в старых городах, где промежуточная зона между промышленной и селитебной зонами практически отсутствует. Здесь загрязнению подверглись воды известняков среднего карбона, имевшие гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав. Естественной дренажной горизонтом является река. В результате инфильтрации сточных вод из шламонакопителя в промышленной зоне сформировался ореол загрязненных вод сульфатного типа.

Данный пример отражает две особенности загрязнения подземных вод селитебной зоны, характерные для урбанизированных территорий. Как известно, следствием урбанизации и промышленной интеграции является увеличение отбора подземных вод для питьевого и промышленно-бытового водоснабжения городов и городских агломераций. При интенсивном водоотборе в пределах урбанизированных территорий образуются обширные депрессионные воронки, нередко по площади равные го-

Таблица 44

Химический состав грунтовых вод селитебной зоны города (г/л)

Период наблюдений	Число наблюдений	Минерализация	pH	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Район старой жилой застройки				
Март—апрель	40	0,46—4,28	5,4—9,7	0,06—0,63
		1,62	7,67	0,38
Август—сентябрь	45	0,56—3,86	6,7—9,1	0,13—0,53
		1,65	7,21	0,35
Район новой жилой застройки				
Март—апрель	72	0,28—2,00	7,0—10,1	0,09—0,57
		0,92	7,76	0,32
Август—сентябрь	45	0,40—2,46	6,2—9,6	0,16—0,69
		1,05	7,68	0,29

родской застройке. По нашим данным и материалам других исследователей, в старых городах сработка уровня подземных вод эксплуатируемых водоносных горизонтов в настоящее время уже достигает 40–140 м в эпицентре воронок [107]. Это сопровождается формированием обратных уклонов зеркала подземных вод, увеличением скорости фильтрации и, следовательно, подтягиванием загрязненных вод из промышленной зоны в селитебную. В нашем случае интенсификация водоотбора привела к образованию двух обширных депрессионных воронок, которые захватывают селитебную зону (см. рис. 14). Сопоставление рис. 12 и 14 показывает, что ореолы загрязненных подземных вод вытянуты в направлении водозаборов и перемещаются в селитебную зону.

Второй особенностью формирования химического состава подземных вод селитебных зон является загрязнение летучими соединениями газовыбросов промышленных предприятий и транспорта. В условиях слабой или недостаточной естественной защищенности подземных вод и (или) инверсии гидравлической связи между водоносными горизонтами вследствие интенсивного водоотбора имеет место поступление летучих соединений газовыбросов с атмосферными осадками и загрязненными поверхностными водами. Из большого числа летучих соединений следует выделить фенолы, загрязнение которыми получило наибольшее распространение. На рис. 12 показана граница концентрации фенолов 0,001 мг/л, которая выходит за пределы городской застройки. Поступление летучих соединений промышленного генезиса в подземные воды селитебных зон определяется концентрацией их в газовыбросах, высотой газоотводящих труб, климатическими и геолого-гидрогеологическими факторами. Однако результаты многолетних исследований показывают, что в современных условиях газоотведения (высота газоотводящих труб промышленных предприятий сейчас составляет 18–380 м) летучие соединения представляют наибольшую угрозу загрязнения подземных вод селитебных зон, так как подавляющее их большинство характеризуется низкими ПДК.

$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
Район старой жилой застройки					
<u>0,001–1,2</u> 0,35	<u>0,02–0,77</u> 0,20	<u>0,02–1,86</u> 0,22	<u>0,02–0,51</u> 0,19	<u>0,004–0,38</u> 0,12	<u>0,005–0,27</u> 0,09
<u>0,012–1,87</u> 0,39	<u>0,03–0,56</u> 0,26	<u>0,04–0,67</u> 0,22	<u>0,01–0,38</u> 0,16	<u>0,004–0,44</u> 0,16	<u>0,012–0,27</u> 0,11
Район новой жилой застройки					
<u>0–0,5</u> 0,04	<u>0,02–0,51</u> 0,14	<u>0,02–0,45</u> 0,15	<u>0–0,42</u> 0,13	<u>0,002–0,23</u> 0,06	<u>0,002–0,24</u> 0,06
<u>0–0,7</u> 0,05	<u>0,02–0,72</u> 0,22	<u>0–0,49</u> 0,22	<u>0,01–0,25</u> 0,17	<u>0,004–0,43</u> 0,06	<u>0,001–0,11</u> 0,07

В условиях достаточно четкого разграничения промышленной и селитебной зон и наличия промежуточной зоны наблюдается загрязнение подземных вод селитебных зон компонентами утечек из хозяйственной канализации и теплотрассы, культурного слоя, атмосферных осадков, загрязненных газодыктами транспорта, противогололедными солями, применяемыми на автомагистралях, и реагентами, используемыми для стабилизации слабых и просадочных грунтов разного рода сооружений. В связи с этим загрязненные подземные воды селитебных зон отличаются мозаичностью химического состава (в плане), его значительной изменчивостью во времени, когда на сезонные вариации накладывается случайная составляющая аварийных утечек из водонесущих коммуникаций и случайных проливов нефтепродуктов на бензоколонках.

Натурные исследования показывают, что основными загрязняющими компонентами подземных вод селитебных зон являются нитраты и ионы аммония, свинец, отдельные углеводороды моторных топлив, периодические — хлориды, натрий, кальций, отдельные органические соединения, применяемые при химическом закреплении грунтов, их метаболиты и разного рода бактерии. Нитраты и ионы аммония поступают из утечек хозяйственной канализации и культурного слоя. Поэтому их содержание определяется возрастом городской застройки, плотностью и состоянием канализационной сети. Наибольшие концентрации нитратов и ионов аммония отмечаются в подземных водах старой городской застройки, для которой характерно наличие культурного слоя и плохое состояние канализации. В районах новой жилой застройки наблюдается загрязнение грунтовых вод нитратами, если она охватывает территорию ранних поселений, где сформировался культурный слой. В табл. 44 приведены данные Т.К. Федоровой [218], показывающие влияние возраста жилой застройки на химический состав грунтовых вод одного из крупных городов. Из таблицы однозначно следует, что концентрация нитратов в грунтовых водах территории старой жилой застройки в среднем в 8,4 раза превышает таковую для района новой жилой за-

стройки. При этом наиболее высокие максимальные содержания нитратов также отмечаются в грунтовых водах района старой жилой застройки. В пределах последнего локально наблюдается формирование загрязненных грунтовых вод нитратного типа.

Повышенные концентрации свинца в грунтовых водах обычно фиксируются вблизи автомагистралей с интенсивным движением автотранспорта. Источником его являются газодыпусы автотранспорта, так как свинец входит в состав антидетонаторов моторных топлив [287]. При интенсивном движении (25 тыс. автомобилей в сутки) на автомагистрали ежесуточный выброс свинца в атмосферу составляет 500–700 г/км, что соответствует норме расхода 10 л высокосортного бензина на 100 км пути. Частицы хлоридов, бромидов, сульфатов и фосфатов свинца, выбрасываемые автотранспортом, оседают на поверхности почв и грунтов и постепенно вымываются атмосферными осадками. Как показали специальные исследования Дж. Гарсии-Мирагайи и др. [283], проведенные в пределах селитебной зоны Каракаса (Венесуэла), 61–76% свинца сорбируется породами зоны азрации (кварцево-слюдисто-каолинитового состава), в том числе 25–40% его поглощается органическим веществом. Из общего количества свинца, сорбированного неорганической составляющей пород, 58–81% его сорбируется аморфной гидроокисью железа, содержащейся в породах.

В настоящее время установлено, что содержание свинца в породах зоны азрации при прочих равных условиях находится в обратной зависимости от расстояния до автомагистрали [283, 308]. Наибольшее его количество аккумулируется в слое 25 см на расстоянии 0–1 м (до 6,3 мг/г). На рис. 53 показано изменение по глубине содержания свинца, сорбированного породами зоны азрации и горизонта грунтовых вод, а также в загрязненных водах вблизи одной из городских магистралей. На графиках видно, что примерно на расстоянии 100–150 м содержание свинца в породах соответствует природному фону. Для грунтовых вод это расстояние сокращается, так как в водоносном горизонте широко развиты процессы гидролиза и сорбции свинца породами.

В развитых странах северного полушария в зимнее время на автомагистралях и улицах городов широко применяются противогололедные реагенты. В СССР, США, Канаде и странах Европы используют смеси песка и технических NaCl или CaCl<sub>2</sub> в соотношении 10 : 1 при температурах до –4°С. При  $t = -4 \div -20^{\circ}\text{C}$  экономически целесообразно применение NaCl, а при температурах ниже –20°С – CaCl<sub>2</sub> [2, 159, 256, 259, 260]. Это обусловлено тем, что криогидратные точки NaCl и CaCl<sub>2</sub> соответствуют температурам –21,1 и –51,6°С. Нормы расхода рассматриваемых солей зависят от погодных условий и в среднем варьируют в пределах 10–300 г/м<sup>2</sup>. По данным указанных выше авторов, талые снеговые воды, отводимые с автомагистралей и пешеходных тротуаров, содержат (в г/л): 1–12,7 натрия, 0,04–9,0 кальция, 1,5–20 хлорид-ионов при pH 4,5–5,5. Инфильтрация таких вод в зону азрации сопровождается ионообменными процессами, в результате которых исходная концентрация компонентов уменьшается, а pH увеличивается. Последующее смещение инфильтратов с грунтовыми водами приводит к кратковременному локальному формированию загрязненных вод хлоридного, гидрокарбонатно-хлоридного натриевого, натриево-кальциевого составов, существование которых наблюдается с ноября по май

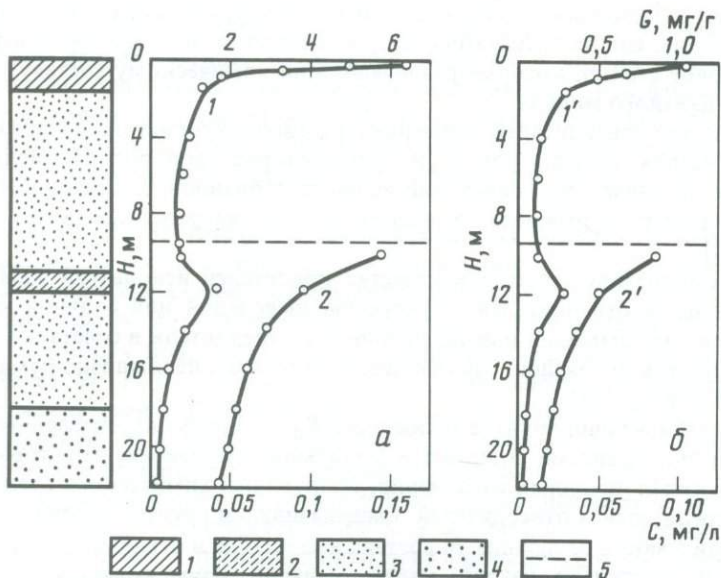


Рис. 53. Изменение по глубине содержания свинца, сорбированного породами зоны азрации и горизонта грунтовых вод (1, 1'), а также его концентрации в грунтовых водах (2, 2') на расстоянии 1 м (а) и 50 м (б) от одной из городских автомагистралей

Породы: 1 – суглинок, 2 – супесь, 3, 4 – соответственно песок мелко- и крупно-зернистый; 5 – граница зоны азрации

месяц. Так, по данным Х. Брода [260], при средних фоновых концентрациях  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в грунтовых водах, равных соответственно 100 и 350 мг/л, содержание их в зимнее время повышается до 400 и 1280 мг/л. Е.И. Александровская, Н.А. Вахрушев [2] и В. Бишофсбергер [256] отмечают увеличение содержания хлоридов в грунтовых водах в 3–8 раз по сравнению с фоном.

В последнее десятилетие в связи с застройкой малопригодных территорий, расширением использования подземного пространства городов и городских агломераций, что обусловлено сокращением их земельного фонда и ростом его стоимости, строительством метрополитенов в сложных геолого-гидрогеологических условиях резко возросли объемы стабилизации слабых и просадочных грунтов химическими реагентами. Основными способами такой стабилизации являются силикатизация и смолизация пород инъекцией соответственно жидкого стекла, карбамидных смол и разного рода отвердителей. Так, среднегодовой объем грунтов, закрепляемых указанными способами в СССР, а также в ФРГ, составляет 100–200 тыс. м<sup>3</sup>, для чего необходимо инъецировать 16–40 тыс. т растворов крепителей и отвердителей [174а, 254].

Для закрепления грунтов силикатизацией используют растворы натриевого (преимущественно) или калиевого жидкого стекла с общей формулой  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ , где  $\text{M} = \text{Na}$  или  $\text{K}$ ;  $n = [\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  – силикатный модуль. В зависимости от промышленного способа производства жидкого стекла

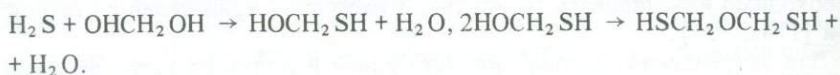
различают высокосиликатное, нейтральное, нейтральное сульфатное, щелочное, содовое, содово-сульфатное натриевое стекло и калиевое сульфатное или содовое стекло, которые различаются по химическому составу и величине силикатного модуля.

В качестве отвердителей применяют растворы хлористого кальция, алюмината натрия, ортофосфорной и кремнефтористоводородной кислот, отдельных органических соединений из числа производных карбоновых кислот, например формамида, этилацетата, а также углекислый газ [174а, 252, 254].

При смолизации грунтов в качестве крепителей используют карбамидные смолы, а отвердителей — растворы шавелевой или соляной кислот, азотнокислого аммония или последние два отвердителя в сочетании с сульфитно-спиртовой бардой, являющейся отходом целлюлозно-бумажного производства [174а].

При стабилизации грунтов особенно с  $K_{\phi} > 5$  м/сут перечисленными химическими реагентами отмечается локальное загрязнение грунтовых вод компонентами исходных соединений, продуктами химического взаимодействия крепителей и отвердителей, выщелачивания грунтов и ионного обмена. В зависимости от исходного состава крепителей и отвердителей в грунтовые воды поступают натрий, калий, кальций, ионы аммония, хлориды, фтор, ортофосфаты, сульфаты, бикарбонаты. Поскольку растворы жидкого стекла имеют рН 9,7–13, силикатизация грунтов сопровождается щелочным гидролизом алюмосиликатов и переходом в грунтовые воды его продуктов — кремнекислоты и алюминия. Результатом ионообменных реакций с участием натрия или калия растворимого стекла является обогащение грунтовых вод кальцием и магнием, ранее находившимися в обменном комплексе грунта. В случаях использования органических соединений при силикатизации грунтов в грунтовые воды переходят как исходные реагенты, так и продукты их взаимодействия с жидким стеклом, которые обычно представлены метанолом и этанолом, анионами карбоновых кислот и их комплексами с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [252]. Спирты и анионы карбоновых кислот подвергаются биохимическому окислению в водоносном горизонте с образованием  $\text{CO}_2$ .

Смолизация грунтов сопровождается выделением формальдегида, который содержится в виде примеси в исходных растворах карбамидных смол. Выделяющийся формальдегид частично сорбируется грунтами и поглощается пленочной и капиллярной влагой. Если в качестве отвердителя используется азотнокислый аммоний, имеет место восстановление нитратов, так как формальдегид является сильным восстановителем. В случаях добавления к отвердителю сульфитно-спиртовой барды сульфитная сера восстанавливается до сульфидной. Последующее взаимодействие образовавшегося сероводорода с формальдегидом приводит к появлению частично сульфированного аналога метиленгликоля:



Обязательным продуктом восстановительных процессов с участием формальдегида является муравьиная кислота.

Инфильтрующиеся атмосферные осадки выносят формальдегид и продукты рассмотренных выше реакций в грунтовые воды. Биохимическое окисление формальдегида, муравьиной кислоты и других соединений в водоносном горизонте протекает крайне медленно, так как формальдегид является хорошим антисептиком. Поэтому снижение концентраций указанных органических соединений происходит в результате процессов разбавления, конвективной диффузии, сорбции породами и химического окисления.

В зависимости от объемов стабилизированных грунтов и, следовательно, количества использованных реагентов, литолого-петрографического состава пород зоны аэрации и горизонта грунтовых вод, исходного состава последних, скорости фильтрации, мощности зоны аэрации локальный ореол грунтовых вод, загрязненных вследствие стабилизации грунтов, существует от 1—3 месяцев до 3 лет. Длительность его существования подтверждена специальными исследованиями М. Баровского и др. [254].

Химическая стабилизация слабых и просадочных грунтов проводится не только в селитебных, но и в промышленных зонах, а при строительстве метрополитенов и в промежуточной II зоне. Однако наиболее четко последствия стабилизации отмечаются лишь в селитебной и отчасти промежуточной зонах, так как в промышленной зоне высокий уровень промышленного загрязнения грунтовых вод нивелирует последствия химической стабилизации.

Рассматривая подземные воды селитебных территорий, необходимо отметить еще две особенности формирования их химического состава. Состав грунтовых вод здесь обычно претерпевает сезонные изменения [297]. В условиях питания грунтовыми водами пластовых вод в пределах крупных воронок депрессии это отражается и на составе вод второго от поверхности водоносного горизонта. Приведенные в табл. 44 данные показывают разбавляющее действие талых снеговых вод в весенний период. Летом средние концентрации большинства компонентов выше таковых по сравнению с весенним периодом. Многолетние наблюдения за гидрохимическим режимом в селитебных зонах свидетельствуют о том, что в условиях питания грунтовых вод утечками из водонесущих коммуникаций химический состав загрязненных вод определяется составом пород зоны аэрации. Здесь решающее значение приобретают процессы растворения и выщелачивания.

**Зона, переходная к сельскохозяйственным пригородам.** Как отмечалось выше, в современных городах и городских агломерациях выделяется зона, переходная к сельскохозяйственным районам, в пределах которой сосредоточены свалки бытовых городских отходов и сжигающие мусор заводы. По данным С.В. Дуденкова и др. [72], 60—100% бытовых отходов обезвреживается на свалках, 9—60% — сжигается на специальных заводах или компостируется. Основную опасность для подземных вод представляют городские свалки, так как для складирования 1 т отходов требуется до 3 м<sup>2</sup> площади. Табл. 45 дает представление о количестве и составе современных бытовых отходов. Из таблицы видно, что уровень их выброса в высокоразвитых странах мира составляет 150—360 кг на душу населения. В развивающихся странах он достигает 20 кг [316а]. Основными компонентами рассматриваемых отходов являются

Таблица 45

Среднегодовые данные выброса твердых бытовых отходов и их состава (в %) в различных странах мира

Страна	Всего на душу населения, кг/год	Бумага	Металл	Стекло	Органические вещества	Зола	Прочее
Англия	240–300	25–30	5–8	5–8	10–15	30–40	5–10
ФРГ	210–230	18,7	5,1	9,9	21,2	30	15,2
Франция (Париж)	300–360	29,6	4,2	3,9	24	24,3	14
Дания	210–310	45	4	8	13	10	20
Нидерланды (Гаага)	165–190	45	4,8	5	14	9	22
Швейцария	150	40–50	5	5	15–25	20	–
Бельгия (Брюссель)		20,5	2,5	3	23	48	–
Швеция	210	55	6	15	12		12
Норвегия	200	24–56	2,6–3,2	2,1–5,1	35–56	0–12	0–8,4
Финляндия (Хельсинки)	310	65	5	5	10	–	15
Испания (Мадрид)	200	21	3	4	45	22	5
Италия (Рим)		20	3	6	43	–	28
ЧССР (Прага)	190–430	7–14	1–2	3–11	22–39	6–65	2–18
ПНР	180–240	2,7–6,2	0,8–0,9	0,8–2,4	35–44	10–21	–
СССР	188–300						
Москва	260	34,0–47,0	4,5–4,8	4,0–4,6	39–43,3	0,2–4,0	5–8,7
Ленинград	–	30,0	4,7	7,4	38,8	4,3	14,8
Харьков	–	27,0	1,8	5,6	54,5	0,3	9,8
Тарту	–	33,6	3,3	5,3	35,9	2,4	19,3

Примечания. 1. Таблица составлена по данным [72, 135, 292]. 2. Прочерк означает отсутствие данных.

бумага, органические вещества (пищевые отходы, пластмассы, кожа, резина и т.д.) и зольные компоненты.

Для переходной зоны в основном характерно загрязнение грунтовых вод, причем как химическое, так и бактериальное [189, 253, 272, 280, 288, 298, 336]. По данным перечисленных выше авторов, инфильтрация из свалок в подземные воды находится на уровне 10–22 м<sup>3</sup>/сут с 1 га и при прочих равных условиях зависит от качественно-количественного состава отдельных составляющих бытовых отходов, особенностей их складирования, интенсивности биохимических и физико-химических процессов, протекающих с участием как неорганических, так и органических соединений. В инфильтрат переходят водо- и кислоторастворимые соединения, продукты кислого гидролиза, химического и биохимического окисления и деструкции разного рода веществ. В биохимических процессах принимают участие гетеротрофы, метаногены, метанооксиляющие и

аммонифицирующие бактерии и отдельные виды грибов. Химический тип инфильтратов, как правило, обуславливается такими анионами, как нитрат-, сульфат-, гидрокарбонат-, реже хлорид-ионы. Их минерализация варьирует в пределах 3—35 г/л при рН 3—7,8. Инфильтраты содержат ионы аммония, свободную и агрессивную  $\text{CO}_2$ , тяжелые металлы (железо, цинк, медь, свинец, ртуть, никель, кадмий), органические кислоты (щавелевую, уксусную, масляную и др.), которые являются метаболитами исходных органических соединений. По данным наших исследований, 58—99% тяжелых металлов находятся в инфильтратах в составе комплексов с органическими лигандами.

В процессе фильтрации через зону аэрации в результате сорбционных процессов снижается концентрация тяжелых металлов, несколько повышается рН инфильтратов. Тем не менее это не предотвращает загрязнения грунтовых вод в районе городских свалок. При поступлении инфильтратов свалок в горизонты грунтовых вод происходит формирование загрязненных вод, сходных по своему химическому типу с инфильтратом. Они обогащены натрием, кальцием, тяжелыми металлами, содержат ионы аммония, органические соединения. Натрий и кальций являются продуктами ионообменных реакций и кислого гидролиза алюмосиликатов. Минерализация загрязненных вод колеблется в пределах 0,8—6,8 г/л. Характерной особенностью является сезонное колебание величины минерализации. В периоды обильных затяжных дождей минерализация загрязненных грунтовых вод понижается. Основными процессами их формирования являются сорбция и ионный обмен, кислый гидролиз, нитрификация и биохимическая деструкция. В районе свалок отмечается загрязнение грунтовых вод патогенными микроорганизмами.

Из приведенных выше материалов следует, что в пределах урбанизированных территорий подземные воды подвергаются значительным техногенным воздействиям. Спектр загрязняющих компонентов здесь исключительно разнообразен. Ухудшение качества подземных вод нередко сопровождается истощением эксплуатационных запасов, что требует применения эффективных мер их защиты.

## ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РЕГИОНОВ

К глобальным и региональным гидрогеохимическим явлениям современности относится загрязнение подземных вод сельскохозяйственных регионов компонентами агрохимикатов, отходов животноводства, бытовых сточных вод, применяемых в качестве удобрений. Здесь отмечается как химическое, так и бактериальное загрязнение подземных вод. Оно явилось следствием сельскохозяйственной интеграции и внедрения индустриальных методов ведения сельскохозяйственного производства. По данным ООН [273–275], резкий скачок в интенсификации сельского хозяйства произошел в 1960-е годы, когда значительно возросли дозы применяемых удобрений и пестицидов. Материалы табл. 46 дают представление о динамике применения удобрений в различных регионах мира. В период 1960–1970 гг. использование минеральных удобрений возросло в 1,5–5,5 раза по сравнению с 1960 г. В 1970–1980 гг. темпы увеличения применяемых доз минеральных удобрений несколько снизились: по отдельным континентам дозы удобрений возросли в 1,2–2,2 раза, в том числе в развитых странах в 1,1–2,0 раза, в развивающихся странах в 3–10 раз. Что же касается органических удобрений, то доля их в общем балансе удобрений в странах Европы, Северной и Центральной Америки уменьшилась с 63 до 36%. В странах Южной Америки, Азии, Африки и Океании значимость органических удобрений еще велика (70–90%). Однако общей тенденцией развития интенсивного земледелия является постепенное сокращение применения органических удобрений за счет увеличения количества минеральных.

В 1960-х годах высокие дозы пестицидов ( $> 1$  кг/га) были характерны лишь для развитых стран Европы, Северной и Центральной Америки, а в 1970-х годах — уже для отдельных стран Южной Америки и Азии. К 1970 г. использование пестицидов возросло в 2–8 раз по сравнению с 1960 г. В последующее десятилетие темпы роста применения пестицидов существенно снизились. В 1980-х годах дозы пестицидов  $> 3$  кг/га были типичны для развитых стран Европы и Северной Америки.

Приведенные выше материалы показывают, что наиболее высокий уровень химизации сельского хозяйства характерен для развитых стран Европы и Северной Америки. В этих странах начиная с середины 1960-х годов осуществляется интенсивная система земледелия с применением суммарных доз удобрений  $\geq 300$  кг/га и пестицидов  $\geq 2$  кг/га. Прогнозные расчеты, выполненные нами на основе прогнозных данных ООН [221, 303, 305], свидетельствуют о том, что к ведению интенсивного земледелия страны Азии и Центральной Америки подойдут к концу 1980-х годов, Южной Америки — к 2000 г., Африки и Океании — к 20-м годам XXI столетия (табл. 46)). Согласно прогнозным исследованиям Международного института прикладного системного анализа [310], в 2000 г. в развитых странах мира дозы минеральных удобрений достигнут 77–145 кг/га по азоту, 43–70 кг/га  $P_2O_5$  и 44–74 кг/га  $K_2O$ ; для развивающихся стран

ождается применение 68–83 кг/га N, 42–47 кг/га  $P_2O_5$  и 9–13 кг/га  $K_2O$ ; дозы пестицидов достигнут уровня соответственно 10 и 0,6 кг/га.

Переход к интенсивному земледелию, животноводству и птицеводству не замедлил сказаться на качестве подземных и прежде всего грунтовых вод. В настоящее время нитратное загрязнение подземных вод отмечается в США, Канаде, Великобритании, СССР, Нидерландах, Бельгии, ЧССР, ФРГ, ПНР, ВНР, Швеции, Индии, Египте и ряде других стран [41, 119, 138, 246, 255, 257, 265, 268, 269, 285, 302, 304, 318]. В загрязненных грунтовых водах сельскохозяйственных регионов содержание нитратов колеблется в пределах 1–3800 мг/л, в пластовых водах 0,2–1000 мг/л.

Как показывает аналитический обзор литературы по сельскохозяйственному загрязнению подземных вод, исследования по данной проблеме в основном находятся на стадии накопления эмпирического материала. При этом широкое распространение получило несколько упрощенное мнение, что нитратное загрязнение есть следствие применения повышенных доз минеральных удобрений. Однако анализ особенностей баланса азота в почве и результатов лизиметрических исследований с использованием изотопа  $^{15}N$  свидетельствует о том, что, по существу, оно является следствием действия всего комплекса факторов интенсивного земледелия. В таких условиях в подземные воды вымывается не только азот минеральных и органических удобрений, но и азот почвы, источником которого служат как ее органическое вещество, так и почвенный поглощающий комплекс. Кроме того, источником поступления нитратов в подземные воды являются накопители навоза и сброженных кормов животноводческих комплексов. В связи с этим следует различать нитратное загрязнение подземных вод как следствие вымывания азота удобрений и почвы и как результат инфильтрации жидкой фазы из сборников навоза и силосных сооружений крупных животноводческих комплексов. Вид источника загрязнения и специфика его функционирования при прочих равных условиях определяют особенности формирования ореолов нитратного загрязнения.

**Загрязнение азотом удобрений и почв.** Из изложенного выше следует, что загрязнение подземных вод азотом удобрений и почв является следствием ведения интенсивного земледелия. Оно характерно для сельскохозяйственных регионов с высокогумусированными почвами, где дозы азотных удобрений (в пересчете на азот) составляют 100–500 кг/га на пахотных землях и 160–900 кг/га на лугах и пастбищах. Загрязнение подземных вод нитратами имеет региональный характер в развитых странах и локальный в развивающихся странах, специализирующихся на выращивании и экспорте хлопка. Преобладание данного вида загрязнения в сельскохозяйственных регионах обусловлено применением более высоких доз азотных удобрений по сравнению с фосфорными и калийными (см. табл. 46), преимущественным использованием селитр [276, 277], их хорошей растворимостью в атмосферных осадках, особенностями трансформации азота удобрений в почвах и породах зоны аэрации.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что интенсивность загрязнения подземных вод нитратами определяется двумя группами основных факторов.

Таблица 46

Динамика применяемых доз удобрений (кг/га) на пахотных землях и землях под культурными деревьями и кустарниками, на сельскохозяйственных угодьях в целом

Регион	Азотные удобрения (N)				1959/1960 г.
	1959/1960 г.	1970 г.	1980 г.	2000 г.	
Весь мир	7,7 + 41,4	22,5 + 48,6	39,4 + 52,7	112,8 + 63,2	6,8 + 18,8
	2,8 + 14,7	7,0 + 15,4	12,5 + 16,7	35,9 + 20,1	2,4 + 6,7
Европа (без СССР)	25,8 + 48,7	66,3 + 51,7	101,9 + 58,6	250,9 + 70,4	31,5 + 22,5
	17,1 + 30,5	41,1 + 32,1	64,0 + 36,3	160,3 + 43,6	20,9 + 15,0
Северная и Центральная Америка	19,4 + 33,2	31,7 + 31,6	46,2 + 34,4	196,7 + 41,3	11,0 + 15,5
	7,8 + 11,1	13,6 + 13,5	20,1 + 15,0	85,6 + 18,0	4,3 + 5,2
Южная Америка	3,3 + 121,5	3,9 + 84,4	9,8 + 88,0	40,5 + 97,0	1,8 + 59,9
	0,7 + 24,4	1,0 + 17,3	2,3 + 19,2	8,9 + 21,2	0,4 + 12,0
Азия	3,9 + 63,3	17,1 + 56,7	43,1 + 61,8	110,1 + 74,0	3,3 + 26,3
	2,2 + 35,3	7,1 + 23,6	18,5 + 26,5	47,4 + 31,7	1,8 + 14,6
Африка	1,0 + 27,6	4,9 + 53,5	8,3 + 56,1	28,0 + 62,1	1,0 + 12,1
	0,3 + 7,9	0,9 + 9,5	1,6 + 10,5	5,3 + 11,7	0,3 + 3,4
Океания	2,3 + 82,2	3,6 + 66,3	6,2 + 61,7	17,3 + 60,0	26,4 + 29,8
	0,1 + 4,8	0,3 + 5,6	0,6 + 5,5	1,6 + 5,8	1,6 + 1,8
СССР	3,3 + 23,1	10,2 + 28,4	18,2 + 31,8	56,5 + 38,2	4,7 + 10,1
	0,7 + 10,3	4,2 + 11,8	7,5 + 13,0	23,1 + 15,6	2,1 + 4,5

Примечания. 1. Таблица составлена на основе статистических и прогностических данных ООН [221, 273–277, 302, 304, 330–334] и стран – членов СЭВ [160, 203]. 2. При расчетах поступления органических удобрений и содержания в них NPK использованы справочные данные [11, 19, 245]. 3. Первое слагаемое – минеральные

### I. Агроклиматические факторы:

- 1) величины доз используемых азотных удобрений;
- 2) их качественный состав и химические свойства;
- 3) вид земледелия (богарное или поливное);
- 4) тип почвы и ее агрохимические показатели;
- 5) особенности агротехники возделываемой культуры;
- 6) годовая сумма атмосферных осадков и их распределение по сезонам года.

### II. Геолого-гидрогеологические факторы:

- 1) мощность зоны аэрации;
- 2) литолого-петрографический состав ее пород;
- 3) степень выдержанности региональных водоупоров;
- 4) характер взаимосвязи поверхностных, грунтовых и пластовых вод;
- 5) литолого-петрографический состав водовмещающих пород;
- 6) химический состав и физико-химические свойства природных подземных вод.

Фосфорные удобрения ( $P_2O_5$ )			Калийные удобрения ( $K_2O$ )			
1970 г.	1980 г.	2000 г.	1959/1960 г.	1970 г.	1980 г.	2000 г.
$\frac{12,5 + 21,4}{3,9 + 6,7}$	$\frac{21,5 + 28,9}{6,8 + 7,2}$	$\frac{52,6 + 27,5}{16,8 + 8,7}$	$\frac{6,1 + 43,5}{2,2 + 15,5}$	$\frac{11,7 + 50,6}{3,6 + 15,8}$	$\frac{16,3 + 54,5}{5,2 + 17,3}$	$\frac{45,6 + 63,5}{14,5 + 20,2}$
$\frac{53,2 + 22,8}{33,0 + 14,1}$	$\frac{66,1 + 24,8}{40,9 + 15,3}$	$\frac{156,0 + 29,8}{99,7 + 18,4}$	$\frac{32,3 + 48,9}{21,5 + 32,5}$	$\frac{58,3 + 52,7}{36,1 + 32,6}$	$\frac{62,6 + 58,2}{38,7 + 36,1}$	$\frac{161,5 + 69,8}{103,2 + 43,2}$
$\frac{18,6 + 16,1}{8,0 + 6,9}$	$\frac{21,9 + 17,1}{9,6 + 7,4}$	$\frac{61,9 + 20,5}{26,9 + 8,9}$	$\frac{9,6 + 34,8}{3,8 + 11,6}$	$\frac{16,0 + 35,2}{16,8 + 15,0}$	$\frac{23,3 + 36,8}{10,1 + 16,0}$	$\frac{53,4 + 44,2}{23,3 + 19,2}$
$\frac{5,9 + 37,8}{1,2 + 7,8}$	$\frac{15,4 + 39,2}{3,5 + 8,6}$	$\frac{25,4 + 47,0}{5,6 + 10,3}$	$\frac{3,3 + 131,6}{0,7 + 26,4}$	$\frac{5,0 + 89,0}{0,8 + 18,3}$	$\frac{9,7 + 92,3}{1,7 + 20,2}$	$\frac{8,7 + 98,5}{2,0 + 21,6}$
$\frac{6,0 + 23,3}{2,5 + 9,8}$	$\frac{13,4 + 27,9}{5,8 + 12,0}$	$\frac{44,9 + 39,1}{19,3 + 16,8}$	$\frac{2,9 + 64,8}{1,6 + 26,4}$	$\frac{5,7 + 57,5}{2,7 + 24,0}$	$\frac{5,6 + 62,3}{2,4 + 26,8}$	$\frac{22,1 + 74,4}{9,6 + 32,0}$
$\frac{3,3 + 23,8}{0,6 + 4,2}$	$\frac{5,2 + 24,6}{1,0 + 4,6}$	$\frac{17,6 + 26,2}{3,3 + 5,0}$	$\frac{0,4 + 29,9}{0,1 + 8,5}$	$\frac{1,4 + 57,0}{0,2 + 10,1}$	$\frac{2,2 + 59,5}{0,4 + 11,2}$	$\frac{6,0 + 66,0}{1,1 + 12,4}$
$\frac{24,6 + 23,6}{2,1 + 2,0}$	$\frac{28,9 + 22,1}{2,6 + 2,0}$	$\frac{34,6 + 22,0}{3,1 + 2,1}$	$\frac{2,5 + 84,7}{0,2 + 5,0}$	$\frac{4,5 + 67,8}{0,4 + 5,8}$	$\frac{5,3 + 62,9}{0,5 + 5,6}$	$\frac{15,1 + 60,0}{1,4 + 5,8}$
$\frac{13,8 + 11,6}{5,7 + 5,0}$	$\frac{24,6 + 11,9}{10,1 + 5,0}$	$\frac{74,6 + 13,5}{30,4 + 5,5}$	$\frac{3,3 + 22,6}{1,5 + 10,1}$	$\frac{11,4 + 26,4}{4,7 + 11,3}$	$\frac{21,6 + 29,3}{8,9 + 12,3}$	$\frac{67,8 + 35,4}{27,7 + 14,4}$

удобрения, второе – органические удобрения; в числителе – на 1 га пахотных земель и многолетних культурных древесных насаждений, в знаменателе – на 1 га сельскохозяйственных угодий в целом.

Поступление азота в подземные воды ( $Q_{пв}$ ) определяется следующими составляющими его баланса:

$$Q_{пв} = Q_m + Q_{орг} + Q_c + Q_{п} + Q_{а.ф} + Q_k + Q_{атм} - Q_{атм}^д - Q_p - Q_{п.с} - Q_{у.п} - Q_{у.з},$$

которые отражают действие перечисленных выше факторов. Здесь  $Q_m$  и  $Q_{орг}$  – поступление азота с минеральными и органическими удобрениями;  $Q_c$  – привнос его с семенами при посеве,  $Q_{п}$  – исходное содержание азота в почве;  $Q_{а.ф}$  – поступление его в почву из атмосферы за счет симбиотической азотфиксации клубеньковыми бактериями ризосферы бобовых культур и несимбиотической азотфиксации свободно живущими микроорганизмами;  $Q_k$  и  $Q_{атм}$  – поступление азота с пожнивными остатками и атмосферными осадками;  $Q_{атм}^д$  – потери азота в результате денитрификации;  $Q_p$  – вынос его урожаем растений;  $Q_{п.с}$  – вынос азота поверхностным стоком;  $Q_{у.п}$  – удержание азота почвой;  $Q_{у.з}$  – удержание его породами зоны аэрации.

Специальные исследования по выявлению относительной роли каждой составляющей показали следующее [22, 71, 99, 119, 170, 171, 194, 237–240, 244, 250–251, 268, 269, 281, 318, 323]. Величины  $Q_M$  и  $Q_{орг}$  определяются видом возделываемых культур, почвенно-агрохимическими условиями, а в отдельных, особенно в развивающихся, странах – экономическими возможностями. Поэтому, как видно из табл. 46, дозы применяемых удобрений весьма различны.  $Q_c$  и  $Q_k$  зависят от видового и сортового состава сельскохозяйственных культур, доз удобрений и агротехники их возделывания. В настоящее время  $Q_c$  находится на уровне 1–2% (от суммарного азота удобрений), а  $Q_k$  составляет 8–21 кг/га N для зерновых культур, 10–12 кг/га для бобовых и 11–13 кг/га для пропашных культур.

В условиях интенсивного земледелия  $Q_{а.ф.}$ ,  $Q_{атм.}^D$ ,  $Q_p$  обуславливаются суммарной дозой азотных удобрений, их качественным составом, агротехникой возделываемых культур, их видовыми особенностями, почвенно-климатическими условиями. Поступление азота в почву за счет азотфиксации колеблется в пределах 4–500 кг/га в год, причем максимальные значения получены для рисовых полей тропической зоны за счет азотфиксации синезелеными водорослями [171].

В среднем азотфиксация оценивается в 15–20% от суммарной дозы азотных удобрений. Денитрификационные процессы выводят азот удобрений из почвы в атмосферу в виде  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  и  $NH_3$ . Их интенсивность зависит от суммарной дозы азотных удобрений, химического состава последних, почвенно-климатических условий. Ежегодное поступление азота в атмосферу составляет 7–60% от суммарной дозы удобрений, или 2,4–70 кг/га. Вынос азота урожаем ( $Q_p$ ) обуславливается видовым и сортовым составом сельскохозяйственных культур, дозами азотных удобрений и варьирует в пределах 22–55% от величины последних.

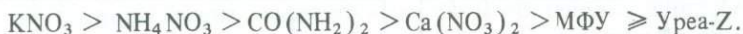
Вынос азота поверхностным стоком ( $Q_{п.с.}$ ) определяется количеством внесенных удобрений, их химическим составом, обуславливающим растворимость в воде, почвенно-климатическими и геоморфологическими условиями. В зависимости от сочетания перечисленных выше условий потери азота с поверхностным стоком колеблются от 0,01 до 60 кг/га, что составляет  $\leq 1$ –20%. Удержание азота почвой ( $Q_{у.п.}$ ) происходит главным образом в результате сорбционных процессов и иммобилизации его минеральных форм. Оно зависит от применяемых доз удобрений, их химического состава, формы миграции азота, почвенно-климатических условий. В настоящее время величина  $Q_{у.п.}$  не превышает 20–30%. Максимальное удержание азота отмечается в условиях поступления его в аммонийной форме.

Поступление азота в подземные воды в значительной мере зависит от удержания его породами зоны аэрации. Величина  $Q_{у.з.}$  обуславливается интенсивностью сорбционных процессов, что определяется формой миграции азота, его концентрацией, мощностью зоны аэрации, литолого-петрографическим составом ее пород. Наибольшее загрязнение грунтовых вод нитратами отмечается в регионах, где мощность зоны аэрации невелика (2–4 м), а ее толща преимущественно сложена песчаными, супесчаными и легкосуглинистыми разностями дисперсных пород. Обычно это наблюдается в пределах пойм, I и II надпойменных террас. Преобладание в глинистой фракции пород минералов монтмориллонитовой группы способствует обогащению зоны аэрации ионами аммония, азотом растворимых органических

соединений в результате обменно-адсорбционных реакций и комплексообразования. В породах кварцево-гидрослюдисто-каолинитового состава это происходит в меньшей степени, так как они характеризуются меньшей сорбционной способностью [217]. В целом удержание азота породами зоны аэрации находится на уровне  $\leq 1-5\%$ .

Из изложенного видно, что вымывание азота в подземные воды определяется полифункциональной зависимостью. Пределы колебания  $Q_{п.в}$  достаточно широки — от 0,04 до 55% или от 0,1 до 245 кг/га, что наряду с перечисленными выше факторами обуславливается видом распространенного в регионе земледелия. Не случайно нитратное загрязнение подземных вод отмечается в районах богарного земледелия гумидной зоны и орошаемого земледелия полуаридной и аридной зон. В условиях богарного земледелия при годовой сумме осадков 300–1000 мм/год вымывание азота из легких по составу почв соответствует 33–74 кг/га, из тяжелых глинистых почв 17–65 кг/га [22, 119, 194, 238, 268]. Максимальное вымывание азота в грунтовые воды при богарном земледелии наблюдается в районах тропического климата. Так, в Нигерии при годовой сумме осадков 2400 мм и исходной дозе 150 кг/га азота вымывание его из хорошо дренируемых почв находится на уровне 80 кг/га [250]. В условиях орошаемого земледелия потери азота за счет вымывания обычно достигают 50–55% [41, 119, 238, 267].

При прочих равных условиях вынос азота в водоносные горизонты существенно зависит от химического состава удобрений и структуры сельскохозяйственных угодий. По степени вымывания азотные минеральные удобрения образуют следующий ряд:



(МФУ — мочевино-формальдегидное удобрение; уреа-Z — мочевино-ацетальдегидное удобрение). Поступление азота в подземные воды возрастает при использовании жидкого навоза. При внесении 100 м<sup>3</sup>/га жидкого навоза вымывается 5 кг/га азота, при дозе 600 м<sup>3</sup>/га — 94 кг/га, а при 1600 м<sup>3</sup>/га — 245 кг/га N [71, 238]. Интенсивность выноса азота в пределах различных сельскохозяйственных угодий изменяется в последовательности:

Черный пар  $\geq$  овощные культуры > пропашные культуры > зерновые культуры > луга.

Загрязнение подземных вод нитратами удобрений и почв имеет свои отличительные особенности. Оно характеризуется широким по площади распространением и относительно четко выраженной цикличностью, что обусловлено интеграцией сельскохозяйственного производства и спецификой агротехники возделываемых культур. Шаг цикла составляет 7–12 месяцев. В зависимости от особенностей геолого-гидрогеологических условий стабилизация ореола нитратного загрязнения грунтовых вод завершается в течение 2–4 лет, пластových вод — 5–10 лет.

Указанная цикличность наиболее полно проявляется при загрязнении грунтовых вод. Наблюдения за динамикой концентраций азота в грунтовых водах показывают два относительных максимума — весенний и осенний. Весенний максимум соответствует началу вегетационного периода, когда корневая система растений недостаточно развита, чтобы активно

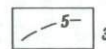
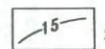
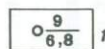
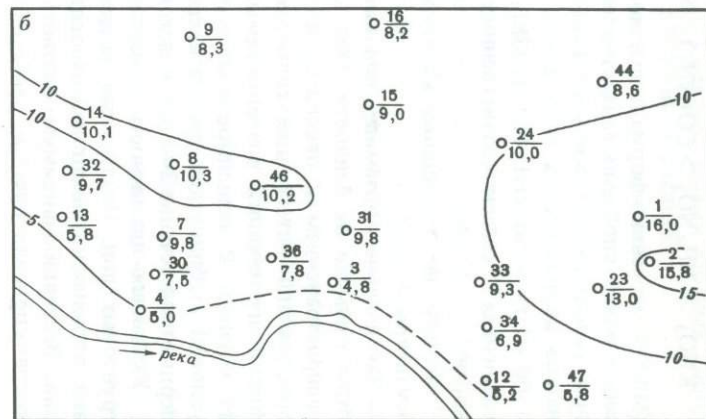
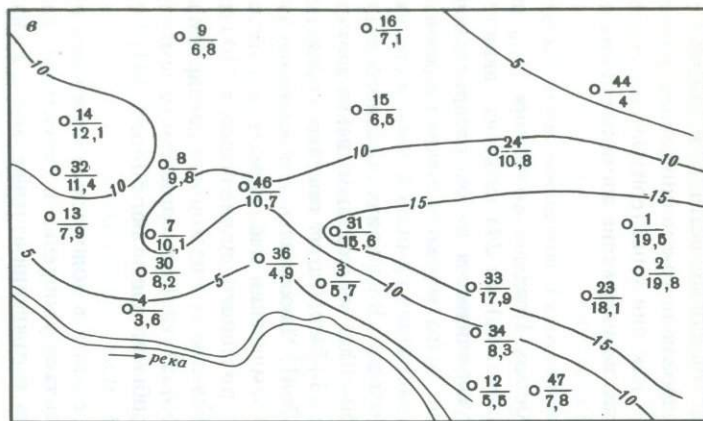
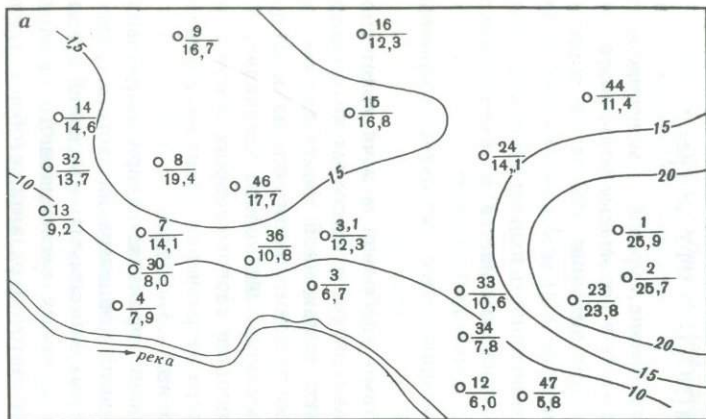


Рис. 54. Гидрогеохимические карты концентраций нитратов в грунтовых водах сельскохозяйственного региона на апрель (а), август (б) и октябрь (в)

1 – гидрогеологическая скважина (в числителе ее номер, в знаменателе концентрация нитратов в мг/л); 2, 3 – изолинии концентраций нитратов (мг/л) соответственно установленные и предполагаемые

усваивать компоненты удобрений. Весенний максимум дает главным образом азот минеральных удобрений. Осенний максимум связан с концом вегетационного периода, когда наряду с азотом минеральных удобрений вымывается минеральный азот органических удобрений и почвы в отсутствие ассимиляции его растениями. Рассматриваемый процесс усиливается в регионах, где весенний и осенний периоды характеризуются выпадением существенного количества атмосферных осадков.

Наиболее четко указанная закономерность наблюдается при сочетании отмеченных выше условий и слабосорбирующих пород зоны аэрации. В качестве примера рассмотрим динамику нитратов в грунтовых водах одного из сельскохозяйственных районов СССР, специализирующегося на выращивании овощных культур. Доза азотных удобрений в пересчете на азот здесь составляет 96 кг/га в виде аммиачной селитры и навоза. Основная часть селитры вносится весной и в виде двух подкормок летом. Почвы рассматриваемого района — лугово-черноземные, легкосуглинистые, песчаные и супесчаные мощностью до 0,8 м. Зона аэрации сложена аллювиальными разнородными песками, гравием и галькой с песчаным заполнителем. Мощность ее не превышает 6 м. Горизонт грунтовых вод залегает в гравийно-галечниковых отложениях с песчаным заполнителем. Мощность его достигает 12 м. Коэффициент фильтрации верхней части водоносных отложений колеблется в пределах 41–280 м/сут, нижней — 55–109 м/сут.

Повышение концентрации нитратов в грунтовых и речных водах коррелируется с пиками атмосферных осадков. На рис. 54 изображены карты изолиний концентраций  $\text{NO}_3^-$  в грунтовых водах верхней части водоносного горизонта, отражающих гидрогеохимическую обстановку в апреле, августе и октябре. Карты показывают площадной характер загрязнения. Максимальные величины содержания нитратов в грунтовых водах отмечаются весной и осенью. В регионах, где породы зоны аэрации представлены хорошо сорбирующими разностями (супеси, легкие суглинки, глины), осенний максимум может нивелироваться за счет выноса десорбированных количеств, поступивших в почву в летний период.

В условиях орошаемого земледелия наибольший вынос компонентов удобрений и почв происходит в период проведения первого полива, когда корневая система растений еще слабо развита. Пики выноса азота наблюдаются весной, в периоды проведения летних подкормок, сочетающихся с поливами, и осенью—зимой в результате мобилизации азота органических удобрений и почвы.

В настоящее время отмечаются две категории загрязнения подземных вод нитратами. Для первой характерен уровень загрязнения ниже ПДК ( $< 10$  мг/л  $\text{N-NO}_3$ ), для второй — выше ПДК. Натурные наблюдения показывают, что при загрязнении грунтовых вод нитратами удобрений и почв исходный химический тип вод не меняется. В условиях применения азотных удобрений более 500 кг/га N и наличия бытового загрязнения происходит локальное формирование грунтовых вод нитратного типа. Такие воды обычно характеризуются нитратно-гидрокарбонатным и гидрокарбонатно-нитратным составом, причем нитраты составляют 30–60% мг-экв. Формирование пластовых вод нитратного типа не отмечается. Степень загрязнения пластовых вод, как правило, существенно ниже.

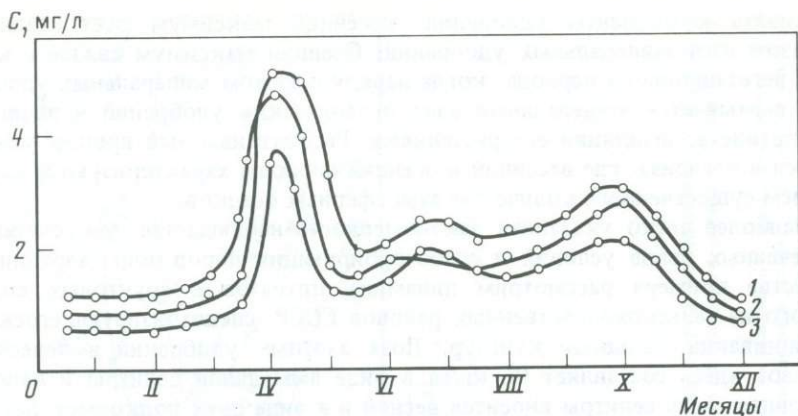


Рис. 55. Динамика концентрации нитратов в карстовых водах  
1 — 1980 г.; 2 — 1977 г.; 3 — 1975 г.

Так, наши исследования в пределах сельскохозяйственных регионов Восточно-Русского артезианского бассейна показали начальную стадию загрязнения нитратами грунтовых и карстовых вод отложений верхнего и среднего карбона одного из суббассейнов. Концентрация нитратов в грунтовых водах составляла 0,04–16,2 мг/л. Загрязнение водоносного горизонта верхнего карбона произошло в результате питания загрязненными грунтовыми водами. Содержание нитратов постепенно возросло с 0,01 до 8,7 мг/л, причем в зоне интенсивной закарстованности пород концентрации  $\text{NO}_3^-$  варьировали в пределах 0,8–8,7 мг/л. Питание карстовых вод горизонта среднего карбона грунтовыми водами и водами отложений верхнего карбона в безнапорной зоне речной долины привело к повышению содержания  $\text{NO}_3^-$  с 0,01 до 5,0 мг/л. В зонах карстообразования концентрации нитратов были значительно выше, 0,5–5,0 мг/л. Проведенные исследования позволили установить, что отмеченная выше цикличность изменения концентраций нитратов наиболее четко проявляется лишь в зонах интенсивного карстообразования. На рис. 55 приведены данные трехлетних наблюдений по зоне интенсивного карстообразования в породах среднего карбона. Графики показывают два ежегодных основных пика концентрации нитратов — весенний и осенний. Весенний пик соответствует 3,8–4,9 мг/л, осенний — 2,4–2,9 мг/л.

В этом отношении весьма показательны также и результаты статистических исследований загрязнения нитратами карстовых вод Литовской ССР, выполненных В.В. Михайла и Ю.П. Палтанавичусом [138]. Они изучали загрязнение карстовых вод безнапорно-напорного истраско-татульского комплекса и напорных суосаско-купишского горизонта и швянтайско-упнинкайского комплекса Прибалтийского артезианского бассейна. Концентрации нитратов в водах истраско-татульского комплекса варьировали в пределах 0,07–39,4 мг/л, а в зоне интенсивного карстообразования 0,3–39,4 мг/л при среднем значении 6,4 мг/л. В водах залегающего ниже суосаско-купишского горизонта содержание нитратов было существенно ниже, 0,03–4,4 мг/л, причем в зоне интенсивной закарстованности

Таблица 47

## Параметры отходов, образующихся при стойловом содержании скота

Вид животных	Сырой навоз за 1 сут, % от живого веса	Общее количество твердых отходов, %		Летучие продукты, % от массы		N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	K, %
		в жидкой фазе	от живого веса	общей твердой	живой			
Молочный скот	9,4	9,3	0,89	80,3	0,72	4,0	1,1	1,7
Мясной крупный рогатый скот	4,6	17,2	0,79	82,8	0,65	7,8	1,2	1,8
Мясные свиньи	5,1	13,5	0,69	82,4	0,57	5,6	2,5	1,4
Овцы	3,6	29,7	1,07	84,7	0,91	4,0	1,4	2,9
Куры	6,6	25,3	1,68	72,8	1,22	5,9	4,6	2,1

Примечание. Таблица составлена по материалам монографии "Твердые отходы" [209].

оно составляло 0,1–4,4 мг/л при средней величине 0,4 мг/л. Воды швянтуйско-упнинкайского комплекса не подверглись загрязнению, так как надежно перекрыты мощной толщей водоупорных глин. Гидравлическая связь истраско-татувьского комплекса и суосаско-купишского горизонта обусловила совпадение по площади ореолов загрязнения нитратами.

**Загрязнение азотом отходов животноводческих и птицеводческих комплексов.** Как отмечалось выше, отражением интенсификации и интеграции сельскохозяйственного производства явилось создание крупных животноводческих и птицеводческих комплексов пока преимущественно в развитых странах мира. В 1970-х годах отмечается тенденция развития механизированных комплексов по выращиванию крупного рогатого скота, свиней на 50–150 тыс. голов, бройлеров и кур-несушек на 100–300 тыс. птиц. Концентрирование такого количества животных связано с накоплением больших масс навоза. В табл. 47 приведены данные, характеризующие выход навоза и летучих экскрементов в зависимости от живого веса животных, а также содержание в нем азота, фосфора и калия. Статистические исследования показывают, что ежегодный выход навоза в расчете на одно животное колеблется в пределах 2–9 т в животноводстве (крупный рогатый скот), 1–2 т в свиноводстве и 0,04–0,24 т в птицеводстве [11, 19, 134, 209, 240, 245]. Подсчеты свидетельствуют о том, что комплекс в 100 тыс. голов свиней дает столько же по массе отходов, сколько город с 500-тысячным населением.

Каждый животноводческий и птицеводческий комплекс имеет накопитель навоза, который является источником загрязнения подземных вод. В накопителе навоз поступает в естественном состоянии, в виде полужидкой и жидкой массы в зависимости от способа его удаления. Химический состав навоза и сточных вод в накопителях зависит от вида животных, химического состава корма и подстилки, способа его удаления, химического состава воды, применяемой для гидросмыва. В табл. 48 систематизированы данные по химическому составу навоза крупных животноводческих и

Таблица 48

Химический состав навоза и навозных стоков (%)

Вид навоза	Система удаления навоза	Сухое вещество	N <sub>общ</sub>	P <sub>общ</sub>	K <sub>общ</sub>
1	2	3	4	5	6
Комплексы и фермы крупного рогатого скота					
Подстилочный		35,0	0,54	0,061	0,249
Полужидкий		13,3	0,46	0,050	0,240
Навозные стоки	Отстойно-лотковая	4,0	0,16	0,023–0,105	0,09–0,217
Жидкий	Транспортерная с пневмоудалением	8,8	0,256	0,072–0,33	0,203–0,489
	Удаление под пол хранилища	8,7	0,350	0,119–0,545	0,360–0,867
Свиноводческие комплексы и фермы					
Подстилочный (торф)		7,7	0,72	0,092	0,228
Полужидкий		4,5	0,23	0,028	0,033
Навозные стоки	Гидроемывная	1,6	0,062	0,030–0,137	0,057–0,0137
Жидкий	Самотечно-сплавная	8,3	0,29	0,12–0,55	0,17–0,41
	Транспортерная с пневмоудалением	8,8	0,274	0,083–0,38	0,11–0,265
Птицеводческие комплексы и фермы					
Подстилочный		30,0	1,18–1,30	0,90–1,36	0,34–0,45

Примечание. Таблица составлена по данным В.Я. Массо [134] и А.П. Шербакова, И.Д. Рудай [240]; для подстилочного и полужидкого навоза крупного рогатого скота и свиней приведены средние значения.

птицеводческих комплексов СССР. Накопители навоза являются мощным очагом загрязнения подземных вод. При подстилочном содержании скота и удалении его в накопители скребковыми транспортерами в грунтовые воды поступает азот, выщелачиваемый атмосферными осадками. Специальные исследования показывают, что в навозе крупного рогатого скота и свиноводческих комплексов 30–46% азота присутствует в аммонийной форме; в птичьем помете аммонийный азот составляет 10–30% от общего его содержания [134, 209]. По нашим данным и материалам [71], в сточных водах комплексов крупного рогатого скота содержится 580–1300 мг/л  $\text{NH}_4^+$  и 0–80 мг/л  $\text{NO}_3^-$ . Свиноводческие комплексы сбрасывают со сточными водами до 500 мг/л  $\text{NH}_4^+$  и 0,2–15 мг/л  $\text{NO}_3^-$ . В стоках птицеводческих комплексов присутствует 0,9–20 мг/л  $\text{NH}_4^+$  и 0,06–4,0 мг/л  $\text{NO}_3^-$ .

Помимо азота, фосфора и калия, подземные воды в районах развития животноводства обогащаются кальцием, магнием и отдельными микрокомпонентами. В пересчете на сухое вещество навоз крупного рогатого скота содержит 1,9–3,1% кальция и 0,03–1,0% магния, а в птичьем помете количество кальция возрастает до 9,3% [134, 209]. Основным источником по-

ступления микрокомпонентов в подземные воды являются навоз и навозные стоки комплексов крупного рогатого скота. Установлено, что в 1 кг такого сухого навоза присутствует (в мг): бор 5,5–52,0; кобальт 0,25–4,7; медь 4,2–40,8; цинк 18–247; марганец 48–808; железо 450–650; молибден 0,5–4,2 [134]. С учетом того, что перечисленные микрокомпоненты в основном находятся в виде комплексов с органическими лигандами, обладающих высокой миграционной способностью, их поступление в грунтовые воды нельзя недооценивать.

Дополнительным источником загрязнения подземных вод в районах интенсивного животноводства являются хранилища сброженных кормов. Инфильтрация силосного сока приводит к поступлению органических кислот ( $C_{орг} > 20$  г/л), ионов аммония (0,8–1,5 г/л), калия (3–4,5 г/л).

В качестве примера загрязнения подземных вод компонентами навоза рассмотрим изменение химического состава грунтовых вод в районе одной из птицефабрик. Геолого-гидрогеологические условия территории охарактеризованы рисунком 56. Птицефабрика расположена на первой надпойменной террасе реки. Зона аэрации здесь имеет мощность 1–5 м и сложена аллювиальными песками, супесями и суглинками. Грунтовые воды приурочены к аллювиальным разнородным пескам с  $K_{ф} = 8$  м/сут. Мощность горизонта 8–20 м. Природные грунтовые воды имели гидрокарбонатный кальциевый состав с минерализацией 0,1–0,3 г/л. Функционирование накопителя привело к загрязнению грунтовых вод нитратами и ионами аммония. В зоне поршневого вытеснения грунтовые воды трансформировались в нитратные аммонийно-кальциевые с минерализацией до 0,8 г/л. В результате инфильтрации загрязненных атмосферных осадков, содержащих компоненты птичьего помета, концентрация нитратов достигла 220–240 мг/л, а  $NH_4^+$  56 мг/л.

Проведенные натурные исследования позволили установить следующее. Несмотря на то что в свежем птичьем помете содержание аммонийного азота выше нитратного, происходит формирование загрязненных вод нитратного типа. Это означает, что в накопителе широко развиты процессы нитрификации, чему способствуют оптимальные кислотнo-щелочные условия (рН 7,5–8,0). Образующиеся нитраты быстро вымываются атмосферными осадками и поступают в грунтовые воды. Кроме того, нитрификационные процессы протекают и в породах зоны аэрации, на что указывает присутствие бактерий рода *Nitrobacter* и *Nitrosomonas*. Загрязнение грунтовых вод сопровождается увеличением содержания кальция и повышением рН с 6,5 до 7,2. Последнее способствует созданию благоприятных условий для активизации нитрификационных процессов в водоносном пласте. В формировании загрязненных вод большую роль играют сорбционные процессы. Послойный анализ состава обменных катионов пород зоны аэрации показал, что при многолетнем функционировании накопителя доля аммонийного иона в обменном комплексе пород составляет 18–86%.

Из изложенных материалов следует, что сосредоточенная инфильтрация сельскохозяйственных стоков, жидкой фазы навоза и силосных кормов приводит к более глубокой трансформации химического состава природных вод, чем при загрязнении азотом удобрений и почвы. Поэтому изучение данного вида сельскохозяйственного загрязнения должно привлечь внимание гидрогеохимиков и экологов.

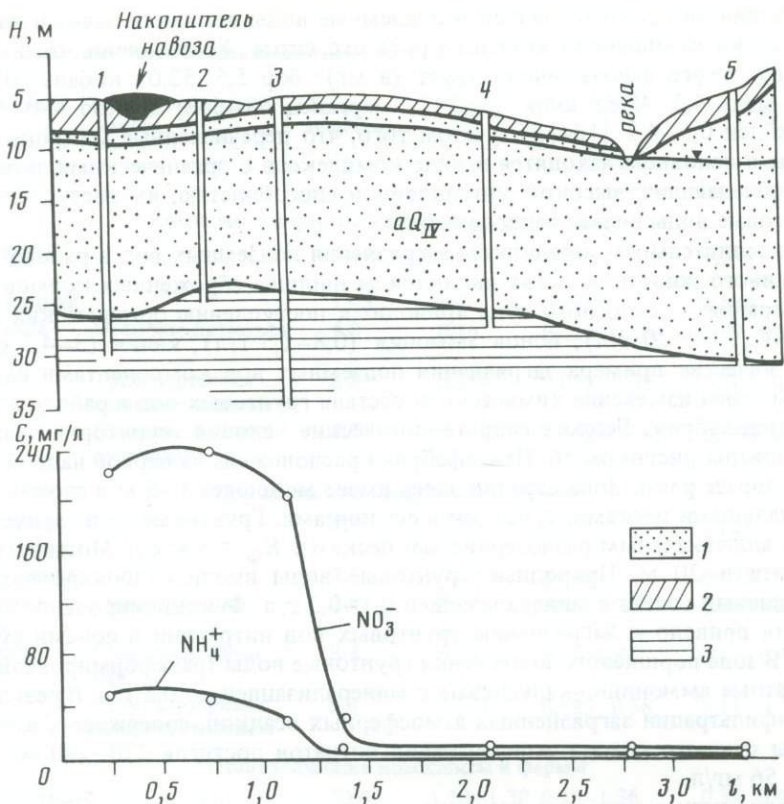


Рис. 56. Изменение концентрации ионов аммония и нитратов в потоке грунтовых вод, загрязненных инфильтратом из накопителя птичьего помета  
Породы: 1 – песок; 2 – суглинок; 3 – глина

**Загрязнение пестицидами и их метаболитами.** Отрицательным последствием химизации сельского хозяйства является загрязнение подземных вод пестицидами и их метаболитами. Сопоставление материалов публикаций по сельскохозяйственному загрязнению подземных вод свидетельствует о том, что масштабы и степень загрязнения пестицидами находятся в прямой зависимости от величин применяемых доз. Региональные масштабы и относительно высокий уровень загрязнения подземных вод пестицидами характерны для высокоразвитых стран и для слаборазвитых стран, выращивающих хлопок и рис, где применяемые дозы по действующему веществу превышают 2 кг/га.

Степень загрязнения подземных вод пестицидами практически обуславливается теми же факторами, что и загрязнение нитратным азотом удобрений и почв. Однако здесь большую значимость приобретают химический состав, структурные особенности и физико-химические свойства пестицидов, агроклиматические факторы. В табл. 49 приведены данные, характеризующие химический состав, структуру и некоторые физико-химические свойства пестицидов, присутствие которых в настоящее время обнаружено

Таблица 49

Химический состав и свойства основных пестицидов, поступающих в подземные воды

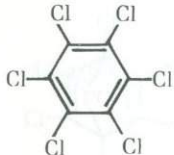
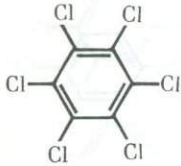
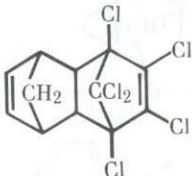
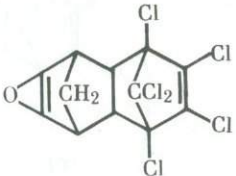
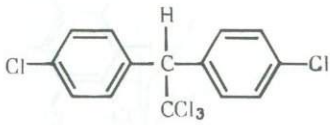
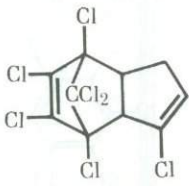
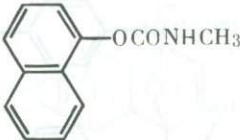
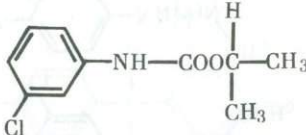
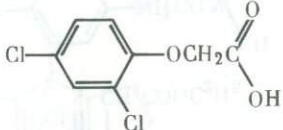
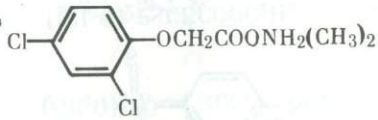
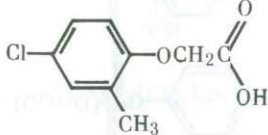
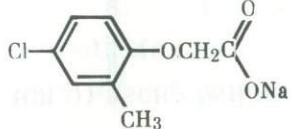
Пестицид	Обобщенная химическая формула	Структурная химическая формула	Молекулярная масса, а.е.	Растворимость при 20° С, мг/л	Давление пара при 20° С, Па ( $\cdot 10^{-3}$ )	Применяемая доза действующего вещества, кг/га
1	2	3	4	5	6	7
ГХЦГ (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан)	$C_6H_6Cl_6$		290,8			0,12–0,30
Линдан ( $\gamma$ -изомер ГХЦГ)	$C_6H_6Cl_6$		290,8	7,3* <sup>1</sup>	1,25	0,10–1,5
Альдрин (1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4; 5,8-ди (эндо-метилен) бицикло[4,4,0]декадиен-2,6)	$C_{12}H_8Cl_6$		364,9	0,2* <sup>1</sup>	3,06	0,1–0,3

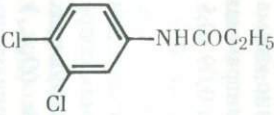
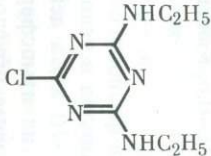
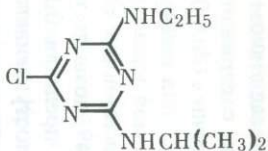
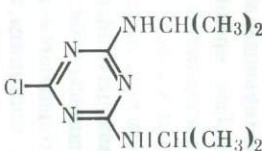
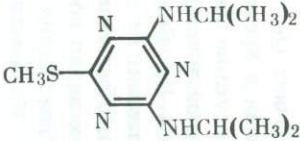
Таблица 49 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Дильдрин (1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7-эпокси-1,4; 5,8-ди (эндо-метилен) бицикло [4,4,0] децен-2	$C_{12}H_8Cl_6O$		380,9	0,25* <sup>1</sup>	$2,39 \cdot 10^{-2}$	0,2–0,3
ДДТ (1,1-ди (4-хлорфенил) -2,2,2-трихлорэтан)	$C_{14}H_9Cl_5$		345,5	0,001	$2,53 \cdot 10^{-2}$	0,3–2,0
Гептахлор (1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндо-метиленбицикло [4,3,0] -нонадиен-1,5)	$C_{10}H_5Cl_7$		373,3		4000* <sup>1</sup>	0,15–2,2
Хлорофос (дилокс, 1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил) -О,О-диметилфосфонат)	$C_4H_8Cl_3O_4P$	$(CH_3O)_2P(=O)-CHCl_2$	257,5	123 000	1,04	0,6–2,4
Метилмеркаптофос (О,О-диметил-О-[2-(этилмеркапто)этил] тиофосфат (изомер I), О,О-диметил-S [2-(этилмеркапто)этил] тиофосфат (изомер II))	$C_6H_{13}O_3PS_2$	$(CH_3O)_2PO(=S)(CH_2)_2SC_2H_5$ I $(CH_3O)_2PS(=O)(CH_2)_2SC_2H_5$ II	230,3	330	2,4	0,2–0,6
			230,3	3300	48,0	0,2–0,6

Фосфамид (рогор, О,О-диметил-S-(N-метилкарбамоилметил) дитиофосфат)	$C_9H_{12}NO_3PS_2$	$(CH_3O)_2P(=S)CH_2CONHCH_3$	229,2	39000	1,2	0,2–1,6
Тиофос (паратион), О,О-диэтил-О-(4-нитрофенил) тиофосфат	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	$(C_2H_5O)_2P(=S)O-C_6H_4-NO_2$	291,3	12,9	12**	
Мегафос (метилпаратион, О,О-диметил-О-(4-нитрофенил) тиофосфат)	$C_8H_{10}NO_5PS$	$(CH_3O)_2P(=S)O-C_6H_4-NO_2$	263,2	56	1,3	0,1–0,4
Карбофос (малатион), О,О-диметил-S-[1,2-ди(этоксикарбонил) этил] дитиофосфат)	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	$(CH_3O)_2P(=S)S-CH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$	330,4	145	18,1	0,2–2,4
Линурон (N-метил-N-метокси-N'-(3,4-дихлорфенил) мочевины)	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	$Cl-C_6H_3(Cl)-NHCON(CH_3)OCH_3$	249,1	75*1		0,8–4,0
Монолинурон (N-метил-N-метокси-N'-(4-хлорфенил) мочевины)	$C_9H_{11}ClN_2O_2$	$Cl-C_6H_4-NHCON(CH_3)OCH_3$	214,7	580	19,0	0,5–3,0
Монурон (N,N-диметил-N'-(4-хлорфенил) мочевины)	$C_9H_{11}ClN_2O$	$Cl-C_6H_4-NHCON(CH_3)_2$	198,7	230*1	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,7–4,8
Фенурон (N,N-диметил-N'-фенилмочевины)	$C_9H_{12}N_2O$	$C_6H_5-NHCON(CH_3)_2$	164,2	3850*1		40–70

Таблица 49 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Карбарил (севин, N-метил-O-нафтил-1) карбамат)	$C_{12}H_{11}NO_2$		201,2	50	670* <sup>1</sup>	0,8–2,1
Хлор-ИФК (хлорпрофам, О-изопропил-N-(3-хлорфенил) карбамат)	$C_{10}H_{12}ClNO_2$		213,7	89* <sup>1</sup>	0,13–1,33* <sup>1</sup>	3,5–12,8
2,4Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота)	$C_8H_6Cl_2O_3$		221,0	540		
2,4-ДМА (2,4-Д аминная соль, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты диметиламмониевая соль)	$C_{10}H_{13}Cl_2NO_3$		266,1	$42 \cdot 10^5$		0,4–1,2
2М-4Х (дикотекс, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота)	$C_9H_9ClO_3$		200,6	1500* <sup>1</sup>		0,7–2,8
2М-4Х, натриевая соль	$C_9H_8ClO_3Na$		222,6	$27 \cdot 10^4$		

Пропанид (N-(3,4-дихлорфенил) пропионамид)	$C_9H_9Cl_2NO$		218,1	200**	1070	3-9
Симазин (2-хлор-4,6-бис(этил-амино)-симм-триазин)	$C_7H_{12}ClN_5$		201,7	5,0	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,25-6,0
Атразин (2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазин)	$C_8H_{14}ClN_5$		215,7	30	$4 \cdot 10^{-2}$ **	1,5-4,0
Пропазин (2-хлор-4,6-бис(изо-пропиламино)-симм-триазин)	$C_9H_{16}ClN_5$		229,7	8,6		1,5-3,0
Прометрин (2-метилтио-4,6-бис(изопропиламино)-симм-триазин)	$C_{10}H_{19}N_5S$		241,4	48		1-3,0

Пр и м е ч а н и е. Таблица составлена по материалам [130, 200а, 210].

\*1, \*2 Данные соответственно для 25 и 30° С.

в подземных водах сельскохозяйственных регионов. Из таблицы видно, что они относятся к следующим основным классам: хлорорганические, фосфорорганические, производные карбаминовой и феноксикарбоновых кислот, мочевины, симм-триазины, амиды. Их поступление в подземные воды ( $Q_{п.в.}$ ) обуславливается следующими составляющими баланса:

$$Q_{п.в.} = Q_0 + Q_{п.} + Q_{атм.} + Q_c - Q_y - Q_{исп.} - Q_{кд.} - Q_{п.с.} - Q_{б.д.} - Q_{у.п.} - Q_{у.з.}$$

В приведенном равенстве  $Q_0$  — исходное содержание пестицида в почве;  $Q_{п.}$  — поступление его в течение вегетационного периода в соответствии с особенностями агротехники;  $Q_{атм.}$  и  $Q_c$  — привнос с атмосферными осадками и семенами сельскохозяйственных культур;  $Q_y$  — вынос урожаем;  $Q_{исп.}$  и  $Q_{кд.}$  — вынос из почвы в результате испарения и кодистилляции;  $Q_{б.д.}$  — количество пестицида, подвергшегося химической и биохимической деструкции и трансформации;  $Q_{п.с.}$  — вымывание пестицида поверхностным стоком;  $Q_{у.п.}$  и  $Q_{у.з.}$  — удержание его почвой и породами зоны аэрации соответственно.

Анализ опубликованной литературы и результатов собственных исследований позволяет оценить вклад каждой из перечисленных выше составляющих [28, 45, 52, 53, 89, 105, 118, 182, 196, 206, 208, 210, 299, 300, 319]. Величина  $Q_0$  определяется химической природой пестицида, дозой его внесения в предшествующем вегетационном цикле и почвенно-климатическими условиями. Так, среднее содержание ДДТ (в миллиграммах на 1 кг сухой почвы) составляет в почвах США 0,01–0,6, Канады 0,09–0,5, СССР 0,004–0,4. Средний уровень  $Q_0$  для линдана в 5–10 раз ниже. Величина  $Q_{п.}$  зависит от вида возделываемой культуры и химического состава пестицида, обуславливающего эффективность его физиологического действия. Как видно по данным табл. 49, дозы пестицидов в условиях современного земледелия колеблются в пределах 0,1–70 кг/га действующего вещества. Количество пестицида, поступающего из атмосферы ( $Q_{атм.}$ ), определяется величиной  $Q_{п.}$ , его химическим составом, обуславливающим его летучесть и растворимость в атмосферных осадках, климатическими факторами. При этом различают глобальную, региональную и локальную составляющие  $Q_{атм.}$ . Глобальная составляющая в основном характерна для средне- и высокоперсистентных пестицидов, к которым в первую очередь относятся хлорированные углеводороды. Средний глобальный фон последних в атмосферных осадках континентов варьирует в пределах 0,0002–0,25 мкг/л. Величины региональной и локальной составляющих обычно на 1–2 порядка выше [182].

Поступление пестицидов с семенами при посеве ( $Q_c$ ) и вынос их урожаем ( $Q_y$ ) зависят от вида сельскохозяйственной культуры, применяемых доз и химического состава пестицида. В настоящее время установлено, что  $Q_y$  находится на уровне 1% от исходной дозы действующего вещества.

Доля составляющих  $Q_{исп.}$  и  $Q_{кд.}$  в общем балансе определяется величинами применяемых доз, химическим составом пестицида, обуславливающим его летучесть, и почвенно-климатическими факторами. В табл. 49 приведены данные, характеризующие давление пара пестицидов различных классов. Чем выше давление пара, тем выше их летучесть. Из таблицы вид-

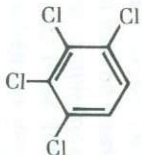
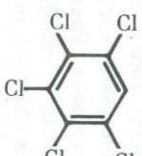
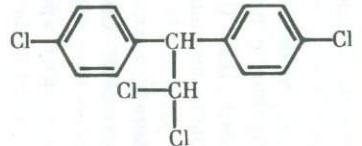
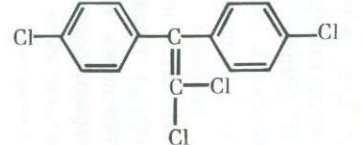
но, что летучесть убывает при переходе от фосфорорганических соединений к хлорированным углеводородам. Специальные полевые исследования свидетельствуют о том, что  $Q_{исп}$  и  $Q_{кд}$  находятся в прямой зависимости от температуры, влажности и механического состава почвы. При 30 °С скорость испарения с поверхности почвы (в  $мкг/см^2 \cdot сут$ ) составляет для линдана 24,5, ДДТ 0,153–1,16; дильдрина 0,35–2,19, паратиона 17,6. В среднем убыль пестицидов вследствие улетучивания и кодистилляции находится на уровне 50–70%. Вынос пестицидов поверхностным стоком ( $Q_{п.с.}$ ) определяется главным образом их растворимостью в воде, являющейся функцией химического состава, почвенно-климатическими и геоморфологическими факторами. Растворимость пестицидов варьирует в довольно широких пределах – от 0,001 мг/л до 90 г/л. Наибольшей растворимостью отличаются фосфорорганические соединения и производные феноксиалкилуксусной кислоты, наименьшей – хлорированные углеводороды. Следовательно, при прочих равных условиях максимальный вынос поверхностным стоком характерен для фосфорорганических пестицидов. Так, по данным М.Н. Тарасова и др. [208], вынос с водами поверхностного стока составляет (в г/га) для хлорофоса и ДДВФ 0,2–67,5; метафоса 0,07–2,35 и ГХЦГ до 4,0. В зависимости от сочетания указанных выше факторов  $Q_{п.с.}$  равно 0,3–5% действующего вещества исходной дозы.

Убыль пестицида в результате его химической и биохимической деструкции в почве ( $Q_б$ ) обуславливается его концентрацией, химическим составом и структурой, численностью микробиоты, агроклиматическими факторами. Основная часть пестицидов разрушается в почве микроорганизмами. В табл. 50 представлены показатели биодеградации пестицидов ведущих классов. Согласно концептуальной модели К. Фюмиджа и Дж. Осгерби [282], подтвержденной и развитой в более поздних исследованиях, биодеградации в основном подвергаются пестициды, гомогенно-растворенные в жидкой фазе (воде) почвы. Кроме того, наблюдается биодеградация пестицидов, физически сорбированных минеральной частью почвы. Это означает, что биодеградации подвержены пестициды, хорошо растворимые в воде и менее сорбируемые или физически сорбируемые почвой.

Влияние концентрации пестицидов на интенсивность биодеградации неоднозначно. Поскольку они являются ингибиторами микробиоты, при высоких их концентрациях или значительно удлиняется лаг-период (период адаптации), или жизнедеятельность микробиоты подавляется, и биодеградации не происходит. Влияние химической структуры пестицидов выражается в том, что интенсивность биодеградации уменьшается при переходе от одноцепочечных соединений к соединениям с боковыми цепями и к циклическим пестицидам с пяти- и шестьючленными циклами. Это находит отражение в величинах времени полураспада  $\tau_{0,5}$ . Например, по данным полевых опытов,  $\tau_{0,5}$  (в сут) составляет для фосфорорганических соединений 4,5–55, *симм*-триазинов 130, хлорированных углеводородов 360–3837 [210]. Интенсивность биодеградации пестицидов в почве находится в прямой зависимости от содержания растворенного органического вещества как источника питания микроорганизмов. Оптимальный температурный интервал биодеградации соответствует 20–30 °С [46, 53, 319, 325]. В целом натурные наблюдения показывают, что биологической и

Таблица 50

Показатели биохимической и химической трансформации пестицидов

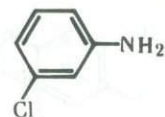
Пестицид	Микроорганизмы-биодеструкторы	Метаболиты		
		наименование	общая химическая формула	структурная химическая формула
1	2	3	4	5
Линдан	Pseudomonas, Arthrobacter, Clostridium	γ-3,4,5,6-Тетрахлорциклогексен	$C_6H_2Cl_4$	
		γ-2,3,4,5,6-Пентахлорциклогексен-1	$C_6HCl_5$	
ДДТ	Aerobacter, Arthrobacter, Clostridium	ДДД	$C_{14}H_{10}Cl_4$	
		ДДЕ	$C_{14}H_8Cl_4$	

Хлор-ИФК

*Pseudomonas*,  
*Flavobacterium*,  
*Agrobacterium*,  
*Achromobacter*

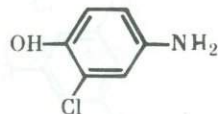
3-Хлоранилин

$C_6H_6ClN$



Окси-3-хлоранилин

$C_6H_5OHCIN$

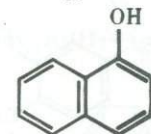


Карбарил

*Pseudomonas*,  
*Bacillus*

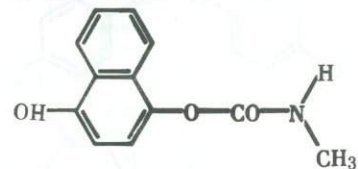
$\alpha$ -Нафтол

$C_{10}H_7OH$



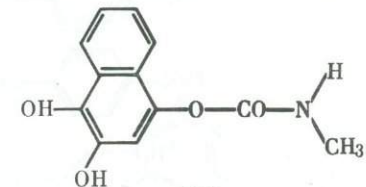
4-Оксикарбарил

$C_{12}H_{10}OHO_2N$



3,4-Оксикарбарил

$C_{12}H_9(OH)_2O_2N$



1,5,6-Нафтол

$C_{10}H_5(OH)_3$

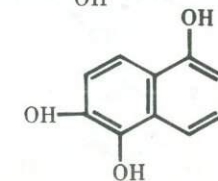
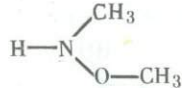

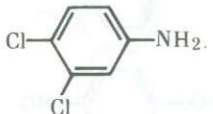


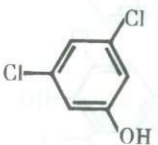
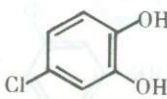


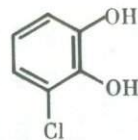
Таблица 50 (продолжение)

1	2	3	4	5
Линурон, монурон, диурон	<i>Pseudomonas</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Fusarium</i> , <i>Arthrobacter</i> , <i>Penicillium</i>	N,O-Диметилгидроксиламин	$C_2H_7ON$	
		4-Хлоранилин	$C_6H_6ClN$	
		2,4-Дихлоранилин	$C_6H_6Cl_2N$	
Монурон		4,4'-Дихлоразобензол	$C_{12}H_8Cl_2N_2$	
Диурон		3,3',4,4'-Тетрахлоразобензол	$C_{12}H_6Cl_4N_2$	
2,4Д	<i>Flavobacterium</i> , <i>Achromobacter</i> , <i>Arthrobacter</i>	2,4-Дихлороксибензол	$C_6H_3OHCl_2$	
		3-Хлорпирокатехин	$C_6H_3(OH)_2Cl$	

2,4 Д

4-Хлорпирокатехин

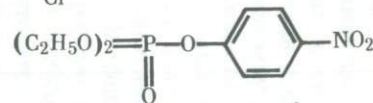
$C_6H_3(OH)_2Cl$



Тиофос (паратион) Flavobacterium

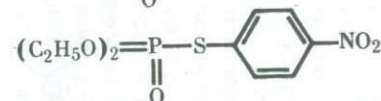
0,0-Диэтил-0-(4-нитрофенил) фосфат

$C_{10}H_{14}NO_6P$



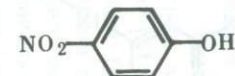
0,0-Диэтил-S-(4-нитрофенил) тиофосфат

$C_{10}H_{14}NO_5PS$



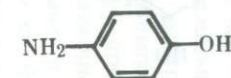
*n*-Нитрофенол

$C_6H_4OHNO_2$



*n*-Аминофенол

$C_6H_6OHN$

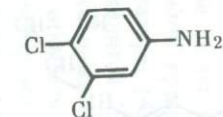


Пропанид

*Pseudomonas*

3,4-Дихлоранилин

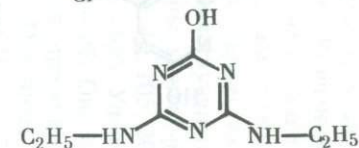
$C_6H_3Cl_2N$



Симазин

Оксисимазин-(2-окси-4,6-бис(этиламино)-1,3,5-симм-триазин)

$C_7H_{12}OHN_5$



2-Хлор-4-амино-6-этиламино-симм-триазин

$C_5H_8ClN_5$

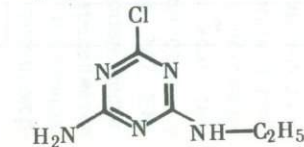
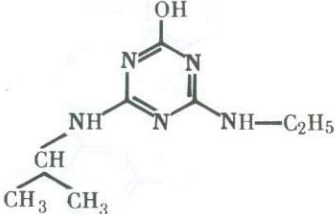
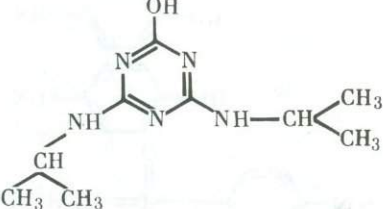


Таблица 50 (окончание)

1	2	3	4	5
Атразин		Оксиатразин (2-окси-4-изопропил-амино-6-этиламино- <i>симм</i> -триазин)	$C_8H_{14}OHN_5$	
Прометрин		Оксипропазин (2-окси-4,6- <i>бис</i> (изо-пропиламино)-1,3,5- <i>симм</i> -триазин)	$C_9H_{16}OHN_5$	

Примечание. Таблица составлена по материалам [45, 52, 53, 130, 210] и данным автора.

химической деградации подвергается 20–30% исходного количества пестицидов.

Удержание пестицидов почвой ( $Q_{y.p}$ ) и породами зоны аэрации ( $Q_{y.з}$ ) происходит в результате сорбционных процессов. Концентрация, химический состав и структура, почвенно-агрохимические показатели обуславливают величину  $Q_{y.p}$ . Обогащение почвы пестицидами находится в прямой зависимости от содержания в ней органического вещества и поступления пожнивных остатков, применяемой дозы действующего вещества, содержания илстой фракции и минералов группы монтмориллонита, в обратной зависимости — от pH и температуры [45, 46, 105, 206, 247, 299, 300, 315]. В среднем на долю  $Q_{y.p}$  приходится 25–30%. Удержание пестицидов породами зоны аэрации несколько ниже, 1–3%. Оно определяется не только исходной концентрацией и химической природой пестицида, но и литолого-петрографическими факторами. Основные закономерности сорбции пестицидов породами изложены в главе V.

Одновременно с пестицидами в подземные воды поступают и их метаболиты, образующиеся в результате химической и биохимической деструкции. Однако на это явление до сих пор не обращалось должного внимания при изучении сельскохозяйственного загрязнения подземных вод. В табл. 50 представлены основные метаболиты пестицидов, вымываемые атмосферными осадками из почвенного профиля. Среди них преобладают соединения, относящиеся к классу ароматических углеводов. Натурные наблюдения показывают, что рассматриваемые метаболиты практически не подвергаются дальнейшей трансформации в процессе инфильтрации загрязненных ими атмосферных осадков и поверхностных вод.

Из рассмотренных выше материалов следует, что поступление пестицидов и их метаболитов в подземные воды является функцией многих переменных. Помимо отмеченных выше факторов, исключительно важное значение имеют геолого-гидрогеологические факторы, перечисленные в разделе настоящей главы, посвященном нитратному загрязнению. Мощность зоны аэрации и литолого-петрографический состав ее пород определяют интенсивность сорбции и биодеградации пестицидов в процессе метаморфизации загрязненных атмосферных осадков в зоне аэрации. По скорости вымывания из зоны аэрации пестициды образуют следующий ряд [210, 249]: 2,4Д > монурон > симазин > атразин > пропазин > прометрин  $\geq$  диурон  $\geq$  ДДТ. При изменении структуры сельскохозяйственных угодий и специализации хозяйства породы зоны аэрации могут стать источником вторичного загрязнения грунтовых вод.

Поступление пестицидов и их метаболитов в подземные воды носит площадной и циклический характер. На рис. 57 представлены графики, отражающие динамику изменения концентраций линдана и цинка в грунтовых водах. Последний является продуктом распада цинеба. Графики показывают, что максимальные концентрации пестицидов соответствуют периодам опыления ими растений и почвы.

В водоносных горизонтах миграция пестицидов и их метаболитов осложняется сорбцией, химической и биохимической деструкцией. Как отмечалось в главе VII, сорбция пестицидов в основном определяется их концентрацией, химическим составом и структурой действующего вещества, температурой, pH загрязненных вод, литолого-петрографическим составом

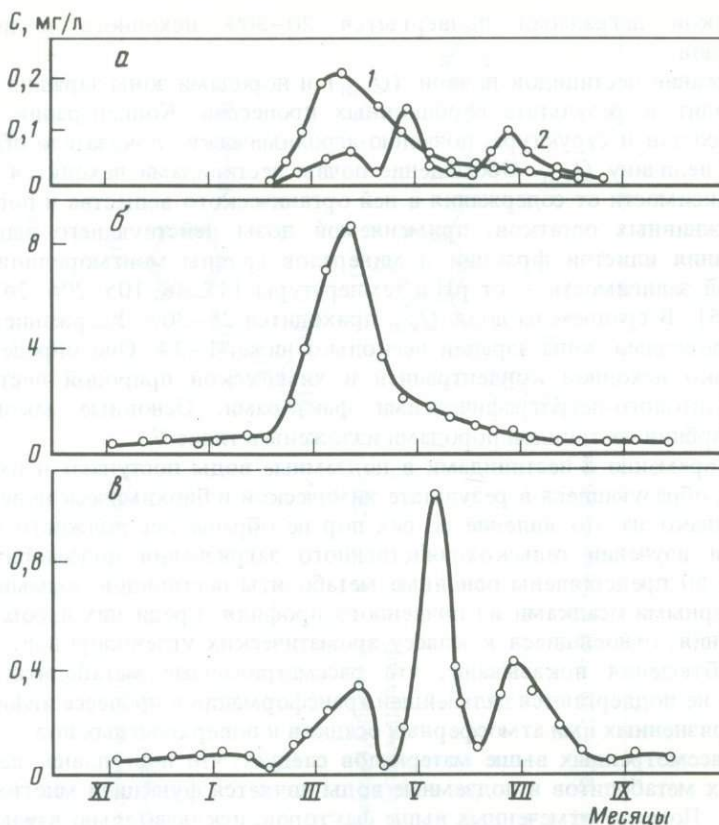


Рис. 57. Динамика концентраций линдана (а) и цинка (б, в) в грунтовых (1, а, б) и речных (2, в) водах

водовмещающих пород. Сорбция метаболитов породами в настоящее время не изучена.

Интенсивность деструкции пестицидов и их метаболитов в водоносном пласте контролируется следующими факторами: концентрацией и химическим составом пестицидов и их метаболитов, Eh и pH вод, содержанием растворенного кислорода, температурой, наличием и видовым составом микробиоты, наличием и концентрацией компонентов, являющихся источником жизнедеятельности микробиоты. Наибольшая интенсивность деструкции пестицидов и их метаболитов наблюдается при участии в этом процессе микробиоты. Биодеструкция в водоносном пласте в основном осуществляется анаэробными бактериями, наиболее распространенным представителем которых является род *Clostridium*. В условиях инфильтрационного питания атмосферными осадками, обогащенными растворенным кислородом, повышается роль аэробных бактерий, отмеченных в табл. 50.

Биодеструкция пестицидов и их метаболитов — двустадийный процесс. Первая стадия — замедленное протекание процесса ввиду адаптации микробиоты к пестицидам данного класса и их концентрации. При этом решаю-

щее значение имеет главным образом исходная концентрация. Вторая стадия — быстрое протекание процесса, которая и определяет интенсивность детоксикации во времени. По данным экспериментальных исследований биодеструкции пестицидов группы 2,4Д, выполненных Л. Паркером и К. Докстадером [319], константа скорости (первого порядка) протекания 1-й стадии составляла  $0,003-0,005 \text{ сут}^{-1}$ , 2-й стадии  $0,035 \text{ сут}^{-1}$ . В целом наибольшая интенсивность детоксикации характерна для пестицидов, не оказывающих ингибирующего действия на микробиоту.

В настоящее время известны основные механизмы биодеградации пестицидов в водоносном пласте. Как установлено, наибольшее распространение имеют гидролитические процессы (гидролиз амидных и эфирных связей), дегалогенирование (гидролитическое, восстановительное, окислительное), окисление (гидроксилирование). Гидролиз амидной связи, характерный для фениламидных соединений, фенилмочевин, фенилкарбаматов, практически не идет до конца и заканчивается образованием хлорированных анилинов. Это типично для линурона, монурона, диурона, хлор-ИФК [52]. При гидролизе эфирных связей фенилкарбаматов также образуются анилины. Гидролиз фосфорорганических пестицидов сопровождается образованием оксипроизводных, в том числе оксианилинов. Накоплением метаболитов в подземных водах завершаются процессы дегалогенирования, характерные для пестицидов класса хлорированных углеводородов. Так, образование ДДД является результатом восстановительного дегалогенирования ДДТ. Накопление ДДЕ и  $\gamma$ -2,3,4,5,6-пентахлорциклогексена-1 происходит в результате дегидрогалогенирования ДДТ и линдана соответственно. Первичным процессом деградации пестицидов, имеющих ароматические ядра и алкильные радикалы, является гидроксилирование. Вследствие этого процесса происходит постепенное укорочение углеродной цепи органических соединений и разрыв пяти- и шестичленных циклов [52]. Таким образом, подземные воды обогащаются метаболитами, многие из которых отмечены в табл. 50.

Рассмотренные выше процессы в значительной мере контролируются кислотнo-щелочными и окислительно-восстановительными условиями пласта. Оптимальные кислотнo-щелочные условия соответствуют  $\text{pH} 7-8$  [53]. Окислительно-восстановительные условия контролируют такие процессы биодеструкции, как восстановительное и окислительное дегалогенирование, гидроксилирование. Согласно И. Тинсли [210], восстановительная биодеградация высокоперсистентных хлорорганических пестицидов определяется величиной их потенциала восстановления ( $E_{\text{red}}$ ). Для линдана, ДДТ, ДДД и ДДЕ  $E_{\text{red}}$  имеет следующие значения (в мВ):  $-1520$ ,  $-1240$ ,  $-2068$  и  $-1757$  соответственно. Они означают, что по способности к восстановительному деградированию рассматриваемые пестициды образуют следующий ряд:



Таким образом, самым устойчивым из них является метаболит ДДД. Специальными исследованиями биодеструкции ДДТ в воде установлено, что при  $E_h = +440$  мВ деградация его не происходит. При  $E_h = +250$  мВ только 28% ДДТ трансформировалось в ДДЕ за четыре недели.

Материалы настоящей главы показывают всю сложность и многогранность процессов техногенной метаморфизации подземных вод сельскохозяйственных регионов. Приоритетными процессами геохимической миграции и массообмена здесь являются сорбция, ионный обмен, биохимическая и химическая деструкция ингредиентов. Региональный характер загрязнения подземных вод нитратами, пестицидами и их метаболитами выдвигает первоочередную задачу изучения закономерностей миграции указанных ингредиентов в загрязненных водах основных химических типов.

В условиях современного техногенеза исключительную актуальность приобретает проблема количественной оценки потерь агрохимикатов и их поступления в подземные воды, особенно при применении индустриальных методов ведения сельского хозяйства с учетом прогнозных тенденций изменений их качественно-количественного состава и обоснования предельно допустимых экологических нагрузок. Успешное решение указанной проблемы окажет положительное влияние на оздоровление экологической обстановки в сельскохозяйственных регионах в плане более рационального использования агрохимикатов и снижения уровня загрязнения водных ресурсов.

## НОВЕЙШАЯ ИСТОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОТЕХНОСФЕРЕ

Рассмотренные выше материалы однозначно свидетельствуют об ускорении эволюции гидrolитосферы и биотехносферы в целом под воздействием техногенеза. Такое ускорение является следствием качественно новой формы "действия живого вещества на обмен атомов живого вещества с косной материей" [34, с. 215]. Если раньше влияние живого вещества ограничивалось химическими элементами, необходимыми для обеспечения жизнедеятельности, то сейчас "человек расширил этот круг, влияя на элементы, нужные для техники и для создания цивилизованных форм жизни. Человек действует здесь не как *Homo sapiens*, а как *Homo faber*" [34, с. 215].

Геологическая деятельность *Homo faber*, охватывающая тропосферу и гидrolитосферу, коренным образом корректирует историю химических элементов, историю природных вод, нарушая природные геохимические циклы. В первую очередь это относится к гидрогеническим<sup>1</sup> элементам.

### Глава IX

## НОВЕЙШАЯ ИСТОРИЯ ГИДРОГЕНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В условиях техногенеза в биотехносферу ежегодно поступает огромное количество различных по химическому составу соединений газообразных, жидких и твердых промышленных отходов, утечек технологических растворов и готовой продукции, газовыбросов транспорта, удобрений, пестицидов, дефолиантов и десикантов, а также бытовых отходов. К числу гидрогенических элементов, образующих наиболее распространенные ингредиенты в загрязненных подземных водах, относятся углерод, водород, кислород, азот, сера, фосфор, фтор, хлор, бром, иод, бор, мышьяк, селен, кремний, натрий, калий, кальций, магний, железо, алюминий, хром, марганец, цинк, медь, свинец, никель, кадмий, кобальт, ртуть, молибден. В техногенных условиях их дополняет титан.

Поведение химических элементов в биотехносфере исключительно сложно и своеобразно. Сложность обуславливается разнообразием термодинамических и физико-химических условий, формирующихся в составляю-

<sup>1</sup> Понятие "гидрогенический элемент" введено В.И. Вернадским в 1933 г. [33а].

щих ее геосферах под воздействием техногенных факторов. Своеобразие определяется широким спектром ингредиентов, часто не имеющих себе аналогов в природной обстановке, и их химическим составом. Следуя В.И. Вернадскому [36], можно сказать, что история химических элементов в эпоху техногенеза сводится к истории их закономерных миграций в измененных техногенными факторами условиями эволюции геосфер. Она включает следующие узловые моменты:

- техногенные источники поступления элемента в биотехносферу и количественная оценка техногенного потока;
  - формы нахождения элементов в техногенных источниках возмущения;
  - трансформация форм миграции элементов на путях поступления из одной геосферы в другую;
  - геохимически значимые формы миграции элементов в биотехносфере;
  - основные процессы миграции и массообмена, контролирующие концентрацию ингредиентов данного элемента в гидrolитосфере;
  - формы концентрирования химического элемента в твердой фазе.
- В этом плане ниже изложена история миграций перечисленных выше элементов.

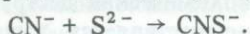
**Углерод.** В биотехносферу техногенный углерод поступает главным образом из промышленных и бытовых отходов, газовыбросов транспорта. 78% массы газовыбросов приходится на долю  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . В настоящее время ежегодно в атмосферу выбрасывается 4 млрд. т  $\text{CO}_2$  и 0,25 млрд. т  $\text{CO}$  предприятиями химической (производство соды, хлора, жженой извести, углекислого газа, лаков и красок, анилиновых красителей, стеклопластиков, продуктов органического синтеза, иода и брома), нефтегазодобывающей и перерабатывающей, теплоэнергетической, металлургической и горнообогатительной промышленности. Ежегодный выброс газообразных углеводородов (с учетом испарения нефти и нефтепродуктов с земной поверхности и с поверхности зеркала сточных вод в накопителях) не превышает 97 млрд. т [88]. Среди них преобладают метан, пропан, бутан, октан, бензол, толуол, этилбензол, пирен, бенз(а)пирен, ацетилен, фенолы, бутилацетат, метилметакрилат, стирол. В воздухе городов концентрация метана достигает 1100–5000  $\mu\text{г}/\text{м}^3$ , а летучих углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{20}$  колеблется в пределах 0,2–714  $\mu\text{г}/\text{м}^3$ . В атмосфере непредельные углеводороды и кетоны подвергаются фотохимическому окислению с участием алкоксирадикалов, продуктами которого являются метилэтилкетон, ацетальдегид, масляный альдегид, ацетон [264а]. Кроме того, происходит фотохимическое окисление окиси углерода, сероуглерода, пирена, бенз(а)пирена [88]. Химическое окисление окиси углерода, сероуглерода и отдельных углеводородов, как и фотохимическое окисление, завершается образованием  $\text{CO}_2$ . Растворение  $\text{CO}_2$  в атмосферных осадках сопровождается образованием бикарбонат-ионов.

Таким образом, основная часть техногенного углерода газообразных и летучих соединений поступает в гидrolитосферу в виде бикарбонат-ионов. Перечисленные выше органические соединения, кроме представителей гомологического ряда предельных углеводородов, ацетона, бутилацетата и сероуглерода, частично захватываются атмосферными осадками в перво-

начальном виде и достигают уровня грунтовых вод, а в областях питания и пластовых вод.

70% техногенного углерода привносится в гидrolитосферу из жидких отходов промышленного производства и эксплуатации транспорта. Основная его часть мигрирует через зону аэрации в виде бикарбонат- и карбонат-ионов, углеводов, цианидов и роданидов. Бикарбонаты и карбонаты поступают главным образом из жидких отходов производства соды, женой извести, известкового молока, карбида кальция, глинозема. Цианиды являются компонентом сточных вод металлургических, горно-обогатительных, коксохимических, электротехнических, приборо- и машиностроительных предприятий, а также производства ферросплавов и нитрона. Цианиды и роданиды образуются в процессе выплавки черных и цветных металлов, ферросплавов и при коксовании различных видов твердых топлив. В сточные воды электротехнических, приборо- и машиностроительных предприятий цианиды поступают со стоками гальванических цехов, где применяются цианистые электролиты для цинкирования, меднения, кадмирования деталей. При флотации сульфидных руд черных и цветных металлов цианиды используются в качестве депрессора.

При фильтрации стоков перечисленных производств через зону аэрации существенные изменения претерпевают цианиды и частично или полностью карбонат-ионы. При наличии сернистых соединений в сточных водах или породах цианиды трансформируются в роданиды:



При pH пород менее 8 карбонат-ионы преобразуются в бикарбонат-ионы в результате реакции протонирования



Углерод органических соединений привносится в подземные воды со сточными водами химической, нефте- и газодобывающей, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, коксохимической, горно-обогатительной и теплоэнергетической промышленности. Указанные стоки характеризуются в большей части широким спектром органических соединений (за исключением стоков теплоэнергетики). При этом целесообразно обратить внимание на те из них, которые значительно ухудшают качество подземных вод.

При инфильтрации и закачке сточных вод химической промышленности в гидrolитосферу поступают ациклические, изоциклические и гетероциклические органические соединения. Ациклические соединения представлены карбоновыми кислотами и их солями, триэтиламином, триметиламином, формальдегидом, меркаптанами, метилметакрилатом, метанолом, этанолом, изопропанолом, бутанолом, амилолом и изоамилолом, акрилонитрилом, 1,6-гексаметилендиамином. К классу изоциклических соединений относятся окси- и диоксibenзолы, их хлорпроизводные, бензол, его хлор- и нитропроизводные, толуол и нитротолуол, фурфурол, циклогексанон, циклогексанол, ксилол. Из числа гетероциклических соединений следует выделить  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтол, анилин, пиридин.

Со сточными водами нефтегазодобывающей, нефтеперерабатывающей, теплоэнергетической и отдельных видов производств химической промышлен-

ленности в подземные воды поступают нефтепродукты, сырая нефть, ПАВ и их метаболиты.

Целлюлозно-бумажная промышленность поставляет в подземные воды гексозы, пентозы, лигнин, лигносульфонаты и продукты их биологического окисления. Инfiltrация сточных вод коксохимической промышленности приводит к загрязнению подземных вод оксибензолом и формальдегидом. Со сточными водами горно-обогатительной промышленности в подземную гидросферу поступают ксантогенаты, дитиофосфаты, оксибензолы, крезолы, ксиленолы, применяемые при флотации руд в качестве собирателей и вспенивателей.

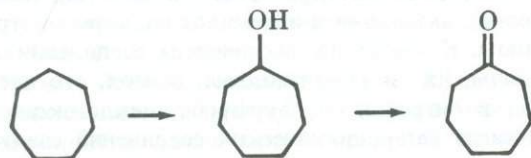
Большая часть перечисленных выше органических соединений поступает в подземные воды, не претерпев изменений в химическом составе. В основном это обусловлено их составом и химическими свойствами, условиями метаморфизации сточных вод в зоне аэрации, условиями подготовки сточных вод для закачки их в глубокие горизонты, которые направлены главным образом на снижение их кислотности и уменьшение содержания взвешенных частиц. Другая часть рассматриваемых органических соединений трансформируется в процессах химической и биохимической деструкции.

Из указанных выше углеводов количественный приоритет принадлежит нефти, нефтяным остаткам и нефтепродуктам. Поэтому большое внимание уделяется изучению их биохимической деструкции.

Наибольшей интенсивностью характеризуется биохимическая деструкция рассматриваемых углеводов, которая осуществляется аэробными гетеротрофными микроорганизмами следующих родов: *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Acetobacter*, *Corynebacter*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, *Cytophaga* [3а, 345]. Она имеет место в почвах и породах зоны аэрации, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

Деструкция алканов происходит в результате терминального и субтерминального биоокисления алкановых цепей. Терминальное биоокисление протекает через образование первичных спиртов, их окисление до альдегидов, а затем и до алканкарбоновых кислот. Субтерминальное окисление алканов происходит через образование вторичных спиртов и кетонов. Далее кетоны окисляются до первичных спиртов, которые в результате окислительной дегидрогенизации и последующего окисления превращаются в жирные кислоты [3а]. Алканы отличаются наибольшей интенсивностью деструкции.

Биохимическая деструкция цикланов протекает в направлении образования соответствующего спирта, который затем дегидрогенизируется в кетон:



Циклогептан

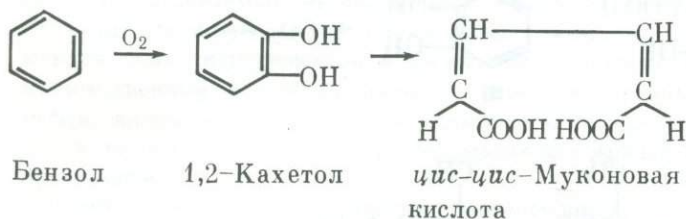
Циклогептанол

Циклогептанон

По данным Дж. Волкера и др. [343], цикланы образуют следующий ряд по интенсивности деструкции:

6-Кольцевые > 1-кольцевые > 2-кольцевые > 3-кольцевые >  
> 5-кольцевые > 4-кольцевые.

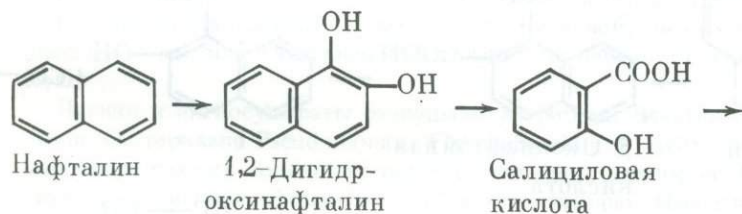
В почвах и породах зоны аэрации широкое распространение имеет деструкция ароматических углеводородов. Биоокисление изоциклических соединений (бензола, толуола) проходит через образование *цис-цис*-муконовой и  $\alpha,\alpha$ -диметил-*цис-цис*-муконовой кислот:



Дальнейшее их биоокисление завершается образованием кислот трикарбового цикла и  $\text{CO}_2$  [3а].

Деструкция гетероциклических соединений (нафталина, антрацена, фенантрена) протекает в направлении образования моно- и дициклических соединений оксикислот, которые затем расщепляются на альдегиды и  $\text{CO}_2$ . Так, биохимическая деструкция нафталина, антрацена и фенантрена происходит по следующим схемам [3а].

Деструкция нафталина:

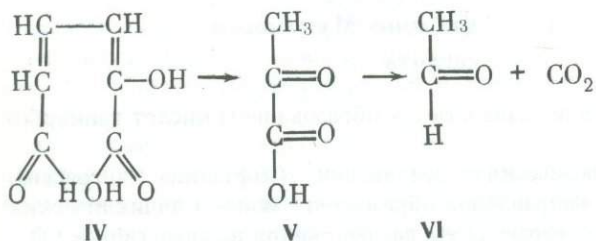
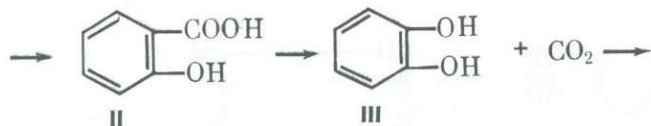
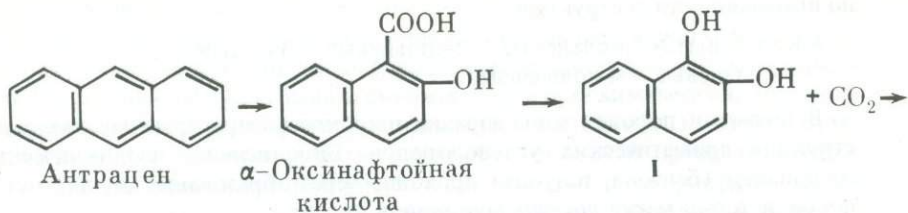


(I)

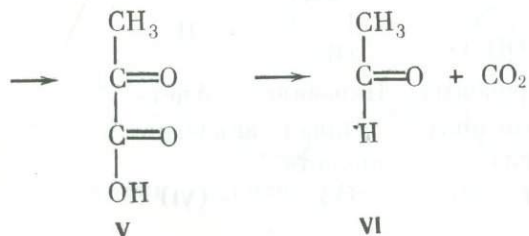
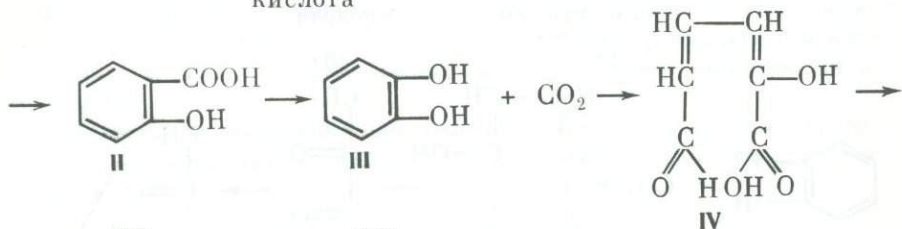
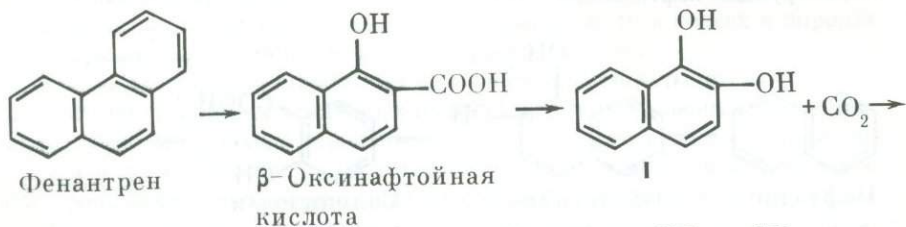
(II)



Деструкция антрацена:



Деструкция фенантрена:



Способность ароматических углеводородов к деструкции уменьшается с увеличением числа ароматических колец.

Из изложенного видно, что основными продуктами микробиологического метаболизма нефтяных углеводородов, поступающими в подземные воды, являются  $\text{CO}_2$ , уксусная, пропионовая, пировиноградная кислоты, ацетальдегид. Они отличаются большей растворимостью в воде, чем исходные углеводороды. Как установлено Д. Вестлейком и др. [345], биохимическая деструкция нефтяных углеводородов достаточно интенсивна и при относительно низких температурах ( $+4^\circ\text{C}$ ). Химическая деструкция рассматриваемых углеводородов протекает значительно медленнее. Ее конечные продукты имеют сходный состав, что установлено рядом контрольных экспериментов в стерильных условиях [3а]. Качественно-количественный состав метаболитов определяется химическим классом нефти, видом нефтепродукта и наличием в почвах, породах и сточных водах элементов ( $\text{O}_2$ , N, P), необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов.

Отходы целлюлозно-бумажной промышленности — гексозы, пентозы, лигнин и лигносульфонаты — также подвержены биохимической деструкции. Биодеструкция гексоз и пентоз может протекать как в аэробных, так и в анаэробных условиях, а лигнина и лигносульфонатов — только при наличии кислорода [209]. Пентозы и гексозы окисляются аэробными микроорганизмами *Pseudomonas*, *Acetobacter*, *Acetomonas* и др. до пировиноградной кислоты, которая метаболирует в уксусную кислоту, ацетальдегид и этанол. Последний окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В анаэробных условиях гексозы и пентозы разлагаются бактериями *Clostridium*, которые продуцируют жирные кислоты (масляную, пропионовую, уксусную) и спирты. Жирные спирты разлагаются другими бактериями до соответствующего жирного альдегида, а затем и до уксусной, пировиноградной или шавелевой кислот. Образовавшиеся кислоты переводятся далее в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Лигнин и лигносульфаты разрушаются грибами *Basidiomycete* и аэробными бактериями *Pseudomonas*, *Flavobacterium* и *Achromacter*. Окисление продолжается только до тех пор, пока есть кислород. Биоокисление лигнина и лигносульфонатов изучено недостаточно. Известно, что одним из его конечных продуктов является  $\text{CO}_2$ .

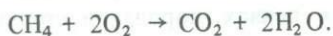
Из изложенного следует, что в районах развития целлюлозно-бумажной промышленности в подземные воды поступают  $\text{CO}_2$ , органические кислоты, спирты, альдегиды. Последующее растворение  $\text{CO}_2$  в сточных водах и загрязненных атмосферных осадках сопровождается образованием бикарбонат-ионов.

Существенным источником поступления органического углерода в подземные воды I подзоны техногенеза континентальной гидrolитосферы являются твердые бытовые отходы. В 1970—1983 гг. их масса в различных странах мира составляла 0,5—190 млн. т/год, что определялось численностью населения и уровнем экономического развития [72]. Бытовые отходы содержат от 10 до 55% органических веществ (табл. 45).

Натурными наблюдениями установлено, что основная часть органических веществ бытовых отходов, кроме пластмасс, подвергается деструкции при складировании на свалках в результате анаэробных процессов метано-

вого брожения [72, 209, 280]. Метановое брожение осуществляется микроорганизмами рода *Clostridium* и четырьмя генерациями метановых бактерий — *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* и *Methanosarcina*. Оно протекает в две стадии. На первой стадии бактерии рода *Clostridium* продуцируют из исходных органических соединений органические кислоты, спирты и  $\text{CO}_2$ . На второй стадии метанобактерии завершают деструкцию образованием метана, двуокиси углерода и аммиака, соотношения между которыми определяются качественно-количественным составом метаболитов первой стадии.

В настоящее время установлено, что в результате процессов метанового брожения из 200 кг органических соединений, содержащихся в 1 т бытовых отходов, продуцируется 100 м<sup>3</sup> метана [292]. В зоне аэрации метан окисляется химически и биохимически:



Метан и двуокись углерода растворяются в инфильтрующихся атмосферных осадках и таким образом поступают в грунтовые воды. В районе городских свалок грунтовые воды, как правило, отличаются высоким содержанием свободной углекислоты, метана и ионов аммония.

Значительная часть техногенного углерода поступает в гидrolитосферу в виде пестицидов, дефолиантов и десикантов, используемых в сельском хозяйстве, и их метаболитов (см. главу VIII). Их биохимическая деструкция начинается в почвах и породах зоны аэрации. Наибольшей интенсивностью деструкции отличаются фосфорорганические пестициды, наименьшей — хлорорганические пестициды (табл. 50). Период их полной детоксикации колеблется от нескольких часов до 10–13 лет.

Значительная часть органического углерода задерживается породами зоны аэрации в результате сорбционных процессов. Натурные исследования показывают, что накопление органических соединений породами определяется их химической природой и исходной концентрацией в жидкой фазе, литолого-петрографическим составом пород. Так, накопление в зоне аэрации (в мг/кг) нефтяных углеводородов находится на уровне  $0,3\text{--}19 \cdot 10^3$ , причем максимумы характерны для районов разработок нефтяных месторождений; бенз(а)пирена и фенолов в пределах городских агломераций 0,001–0,03 и 0,001–2580; пестицидов и их метаболитов 0,001–0,20 и 0,001–0,011 ([10, 159, 187, 231, 294а] и по данным автора).

В загрязненных подземных водах миграция неорганического углерода происходит в виде лигандов  $\text{HCO}_3^-$  и (или)  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также комплексов  $\text{MnCO}_3^0$ ,  $\text{MCO}_3^0$ ,  $\text{MCO}_3^-$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и двухвалентные катионы тяжелых металлов). Соотношения между ними определяются химическим типом, pH, ионной силой и температурой вод, качественно-количественным составом ионов-комплексобразователей. В комплексы обычно связано от 1,3–35,1%  $\text{HCO}_3^-$  и 0,1–76,9%  $\text{CO}_3^{2-}$ , причем максимальная закомплексованность типична для загрязненных подземных вод районов глиноземно-алюминиевого и содового производств. Суммарные концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в загрязненных подземных водах варьируют в пределах 0–8,5 и 0–30,4 г/л.

Органический углерод мигрирует в загрязненных подземных водах в составе органических соединений и комплексов тяжелых металлов с орга-

ническими лигандами, металлоорганических соединений (табл. 17, 18). Глобальное и региональное распространение получило загрязнение подземных вод такими органическими соединениями, как углеводороды сырых нефтей и нефтепродуктов, фенолы, ПАВ, бензол, этилбензол, хлорбензол, 1,1,1-трихлорэтилен, формальдегид, органические пестициды. Концентрации перечисленных ингредиентов в водоносных пластах контролируются в основном конвективной диффузией и (или) сорбцией, биохимической деструкцией. Наблюдаемые содержания изменяются в следующих пределах (в мг/л): углеводороды сырых нефтей и нефтепродуктов 0,03–20, фенолы 0,001–0,10; бензол, этилбензол, толуол 0,001–9,32; хлорированные углеводороды 0,001–3,6; пестициды и их метаболиты 0,001–0,11 (по данным автора и материалам [10, 89, 187, 294а, 350]).

Как следует из материалов II главы, в загрязненных подземных водах I подзоны техногенеза имеет место осаждение кальцита, доломита и карбонатов отдельных тяжелых металлов, во II и III подзонах наблюдается образование кальцита, стронцианита, витерита (см. главу VI). Сорбция органических соединений водоносными породами варьирует в пределах 0,01–0,91 для углеводородов нефти и нефтепродуктов, 0,01–0,03 для фенолов, 0,006–0,37 для хлорированных углеводородов, 0,001–0,16 и 0,001–0,008 мг/кг для пестицидов и их метаболитов.

**Водород и кислород.** Техногенные водород и кислород поступают в биотехносферу в составе неорганических и органических соединений. Существенное количество водорода выбрасывается в атмосферу в составе углеводородов, аммиака, хлористого и фтористого водорода, сероводорода с газовыбросами нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности, органического синтеза, производства хлора и удобрений, металлургии и целлюлозно-бумажной промышленности. При растворении хлористого и фтористого водорода, а также оксидов серы и азота в атмосферных осадках образуются свободные ионы  $H^+$ . Наиболее кислые атмосферные осадки с  $pH$  2,1–4,0 характерны для промышленных зон металлургического производства [86, 97]. Кислые осадки, попадая в зону аэрации, стимулируют процессы кислого гидролиза силикатов и алюмосиликатов, сопровождающиеся переводом в жидкую фазу тяжелых металлов и кремния. Как отмечалось в главе IV, выпадение кислотных дождей наиболее характерно для США, Канады, стран Западной Европы, Европейской части СССР.

В виде ионов  $H^+$  и в составе протонированных лигандов водород привносится в гидrolитосферу с утечками технологических растворов и со сточными водами промышленных предприятий в условиях плохой работы станций нейтрализации. Кроме того, поступление заметных количеств ионов водорода в подземные воды характерно для районов добычи угля и сульфидных руд, где происходит интенсивное окисление пирита и других сульфидных минералов в отвалах пустых пород и осушенной толщ разрабатываемых месторождений с образованием серной кислоты (см. главу VI). Во II и III подзонах техногенеза наблюдается биогенерация техногенного водорода в виде  $H_2$ , метана и сероводорода (см. главу VII). Дополнительный привнос водорода имеет место при кислотной обработке эксплуатационных скважин для повышения нефтеотдачи.

Основная масса кислорода поступает в атмосферу в составе оксидов

углерода, серы и азота. Приоритетной формой переноса техногенного кислорода в гидролитосферу являются карбонат-, гидрокарбонат-, сульфат- и нитрат-ионы. Во II и III подзоны техногенеза кислород поступает при закачке карбонизированной воды и сжатого  $\text{CO}_2$ , применяемых для повышения нефтеотдачи (см. главу VII). В процессе биодеструкции углеводородов здесь наблюдается образование  $\text{CO}_2$ .

В загрязненных подземных водах рассматриваемые элементы мигрируют в составе неорганических и органических лигандов, соответствующих комплексных соединений, а также в виде растворенных техногенных газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , метана и сероводорода. Кислые загрязненные воды имеют pH 2,8–5,6.

Азот. Источником газообразных соединений техногенного азота, загрязняющих атмосферу, являются главным образом газодыбросы химической (производство аммиака, азотной кислоты, удобрений, соды и хлора, анилиновых красителей, лаков и красок, пластмасс, стеклопластиков, химических волокон), теплоэнергетической, металлургической, нефтехимической промышленности и автотранспорта. В газодыбросах промышленных предприятий азот преимущественно находится в виде аммиака и окислов азота, в выхлопных газах автотранспорта — окислов азота. Ежегодный выброс в атмосферу окислов азота составляет более 50 млн. т [88], аммиака — 4 млн. т. Кроме того, газообразные потери азота минеральных и органических удобрений достигли примерно 28 млн. т/год (по данным автотранспорта).

Основная масса окислов азота представлена окисью и двуокисью азота. В атмосфере происходит химическое и фотохимическое окисление окиси азота:



Растворение аммиака, окиси и двуокиси азота в атмосферных осадках сопровождается следующими химическими реакциями:



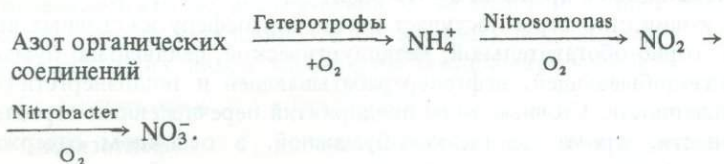
Отсюда следует, что в гидролитосферу техногенный азот поступает в виде ионов аммония, нитрит- и нитрат-ионов, их концентрация в загрязненных атмосферных осадках (в мг/л) соответственно изменяется в пределах 0,3–37,8, 0,01–1,1 и 0,1–5,6.

Основная часть техногенного азота привносится в гидролитосферу со сточными водами предприятий химической, нефтехимической, кожевенной и пищевой промышленности. В сточных водах аммонийный азот присутствует в виде  $\text{NH}_3^0$  и  $\text{NH}_4^+$  в щелочных условиях и в виде  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_4^-$  — в нейтральных и слабокислых средах. Нитритный и нитратный азот входят в состав соответствующих анионов. Соединения органического азота представлены аминами (метиламинами, ди- и триметиламинами, анилинами,

пиридином, пирролом), азо- и нитропроизводными ароматических углеводородов, амидами, аминокислотами.

Из твердых бытовых отходов техногенный азот поступает в виде аммиака и ионов аммония, являющихся метаболитами биохимической деструкции органических соединений метановыми бактериями [211, 280].

В районах сельскохозяйственного производства гидролитосфера обогащается компонентами минеральных и органических удобрений, пестицидами и их метаболитами, относящимися к группе азо- и нитропроизводных углеводородов (см. главу VIII). Суммарное поступление азота с сельскохозяйственных угодий нами оценивается в 216,2 млн. т/год. Из них в зону аэрации вымывается около 43 млн. т/год, задерживается ее породами 3,3 млн. т/год, в подземные воды поступает максимально около 37 млн. т/год. Соотношения форм органического, аммонийного, нитритного и нитратного азота в инфильтратах атмосферных осадков сельскохозяйственных регионов определяются дозами вносимых удобрений, их качественным составом и интенсивностью биохимических процессов аммонификации и нитрификации в почвах [347]:



Процессы аммонификации протекают с участием гетеротрофных микроорганизмов, нитрификации — бактерий *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*. Микробиологическое окисление нитритного азота особями *Nitrobacter* происходит в оптимальных условиях при pH 7,0–7,5 с поглощением тепла от 17,6 до 24,0 ккал/моль.

В метаморфизованных подземных водах неорганический азот мигрирует в составе ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Их концентрации варьируют в пределах (в мг/л) 0,01–650, 0,01–15,6 и 0,01–3800 соответственно. Из числа органических соединений азота наиболее устойчивы азо- и нитропроизводные ароматических углеводородов, ароматические амины. Моно-, ди- и триамины, амиды, аминокислоты подвергаются гидролизу, продуктами которого являются отдельные формы неорганического азота. Амины, аминокислоты и гуминовые кислоты образуют комплексы с тяжелыми металлами, кальцием и магнием. В грунтовых водах широко развиты процессы биохимической деструкции азотсодержащих пестицидов (см. главу VIII). Большую роль в миграции соединений органического азота в загрязненных водоносных горизонтах играют сорбционные процессы.

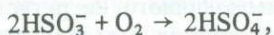
**Сера.** Суммарный ежегодный выброс серы в атмосферу превысил 80 млн. т/год [88]. Примерно 90% выбросов приходится на северное полушарие [266]. Газообразные соединения серы выбрасывают в атмосферу предприятия химической (производство серной кислоты и удобрений, диоксида титана, соды, лаков и красок, анилиновых красителей, стеклопластика, пластмасс, синтетического волокна, соединений бытовой химии), теплоэнергетической, металлургической, нефтегазодобывающей, целлюлозно-бумажной промышленности. В атмосферу сера поступает главным

образом в виде серного и сернистого ангидридов, тумана серной кислоты, сероводорода и сероуглерода. В зависимости от погодных условий, качественно-количественного состава сопутствующих газов и пыли происходит фотохимическое и (или) химическое каталитическое окисление сернистого ангидрида, сероводорода и сероуглерода до  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$ .

Серный и сернистый ангидриды хорошо растворяются в атмосферных осадках:



При инфильтрации атмосферных осадков в зону аэрации происходит дальнейшее окисление  $\text{HSO}_3^-$  с последующей нейтрализацией:



Содержание сульфат-ионов в загрязненных атмосферных осадках в настоящее время изменяется в пределах 0–513 мг/л.

Большое количество серы поступает в гидrolитосферу из сточных вод химической, горно-обогатительной, металлургической, целлюлозно-бумажной, нефтегазодобывающей, нефтеперерабатывающей и теплоэнергетической промышленности. Сточные воды предприятий перечисленных отраслей промышленности, кроме целлюлозно-бумажной, в основном содержат сульфаты и в значительно меньшей степени растворенный сероводород,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и сульфиды. Производство сульфатной и сульфитной целлюлозы является источником поступления в подземные воды сульфатов, сульфитов и сульфидов. В процессе инфильтрации сточных вод через породы зоны аэрации происходит окисление сульфитов до сульфатов:



В зависимости от состава и физико-химических свойств сточных вод 30–80%  $\text{SO}_4^{2-}$  поступает в подземные воды в составе комплексов  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{NaSO}_4^-$  и сульфатных комплексов первого порядка тяжелых металлов. При инфильтрации сточных вод через породы зоны аэрации щелочность их уменьшается, что вызывает резкое сокращение концентрации ионов  $\text{S}^{2-}$ . Одновременно протекают процессы физической и химической сорбции сероводорода, продуктов его диссоциации и сульфидов породами. Вследствие этого сульфидная сера поступает в подземные воды в виде  $\text{H}_2\text{S}^0$  и  $\text{HS}^-$ . Источником сульфидной серы также являются попутные воды нефтегазопромыслов, содержащие растворенный сероводород.

Значительная часть серы привносится в подземные воды из твердых промышленных и бытовых отходов, а также из сырой нефти при загрязнении ею гидrolитосферы. Из числа твердых промышленных отходов как источников техногенной серы следует выделить: пиритные огарки (производство серной кислоты контактным способом), фосфогипс (производство удобрений), шламы производства моно- и бихромата натрия, целлюлозы, хвосты рудообогатительных фабрик, шлаки металлургических заводов, золы теплоэлектростанций.

Нашими специальными исследованиями установлено, что атмосферные осадки выщелачивают из отвалов пиритных огарков и фосфогипса, из шламов производства моно- и бихромата натрия сульфатную серу. Сульфатная сера также переходит в атмосферные осадки из металлургических шлаков, шламов целлюлозного производства и зол электростанций. Вынос сульфатной серы атмосферными осадками из перечисленных выше твердых промышленных отходов составляет 32,5–240,1 г/кг. По результатам наших экспериментов доля первичных сульфатов, вымываемых атмосферными осадками из хвостов рудообогатения, не превышает 15%. Основная часть сульфатов образуется при химическом и биохимическом окислении сульфидных минералов в отвалах пустых пород и хвостах сухих пляжей хвостохранилищ рудообогатительных комбинатов. По нашим данным и материалам [286а,б], ежегодное продуцирование сульфатов составляет 4–6 кг на 1 м<sup>2</sup> отвала или хвостохранилища.

В районах развития нефтедобывающей промышленности техногенная сера поступает в гидrolитосферу в результате биохимической деструкции нефтяных остатков, в которых она присутствует в виде тиофенов. Экспериментальные исследования П. Федорака и Д. Вестлейка [278] показали, что по интенсивности биохимической деструкции для тиофенов гомологических рядов характерны последовательности:

$C_2$ -Бензотиофен >  $C_3$ -бензотиофен;

Дибензотиофен >  $C_1$ -дибензотиофены >  $C_2$ -дибензотиофены >  
>  $C_3$ -дибензотиофены.

Из твердых бытовых отходов атмосферные осадки вымывают сульфатную серу хорошо растворимых соединений. Общий вынос ее зависит от состава бытовых отходов. Среднегодовое поступление серы из бытовых отходов в виде  $SO_4^{2-}$  не превышает 50 млн. т.

В загрязненных подземных водах техногенная сера преимущественно мигрирует в виде анионов-лигандов  $SO_4^{2-}$ ,  $HS^-$ , в меньшей степени  $S^{2-}$ , а также в виде  $H_2S^0$ ,  $CaSO_4^0$ ,  $MgSO_4^0$ , сульфатных и сульфидных комплексов тяжелых металлов. В составе комплексных соединений, как правило, находится 5–70% сульфат-ионов и до 80% сульфид-ионов. Кроме того, в подземных водах районов сельскохозяйственного производства сера мигрирует в составе серосодержащих пестицидов и их метаболитов. При загрязнении подземных вод сырой нефтью сера присутствует в виде серосодержащих углеводородов и их метаболитов.

Концентрация неорганических соединений серы в загрязненных подземных водах (0,02–6,6 г/л) контролируется процессами осаждения–растворения техногенного гипса, растворения гипсов и ангидридов как водовмещающих пород, осаждения сульфидов тяжелых металлов. Серосодержащие пестициды и углеводороды подвержены биохимической деструкции.

**Фосфор.** Техногенный фосфор поступает в биотехносферу из промышленных отходов, удобрений и фосфорорганических пестицидов. Среднегодовой выброс его в атмосферу составляет около 1 млн. т.

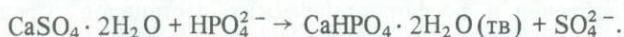
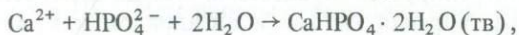
В промышленно развитых регионах основная масса фосфора привносится из жидких и твердых отходов химической (производство фосфо-

ра, фосфорной кислоты, удобрений, синтетических волокон, СПАВ, полистиролов, пестицидов), рудообогатительной (преимущественно обогащение фосфорсодержащих руд) и металлургической промышленности. В сточных водах фосфор находится в виде орто- и полифосфатов, фосфорорганических пестицидов, СПАВ и флотоагентов.

Из твердых отходов необходимо отметить шламы производства фосфорной кислоты, шлаки производства фосфора, фосфогипс, образующийся в процессе производства удобрений, металлургические шлаки и хвосты предприятий, обогащающих фосфорсодержащие руды. При выщелачивании указанных твердых отходов атмосферными осадками фосфор переходит в жидкую фазу, главным образом в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$  в зависимости от их химического состава и кислотности. Наибольшая кислотность характерна для шламов производства фосфорной кислоты и фосфогипса. Представление о количестве фосфора, выщелачиваемого атмосферными осадками, можно получить из данных наших экспериментов с фосфогипсом. Вынос фосфора дождевыми осадками составил 0,30–0,42 мг/кг, талыми снеговыми водами — 0,11–0,16 мг/кг.

В районах сельскохозяйственного производства наблюдается частичное вымывание фосфорных удобрений и фосфорорганических пестицидов атмосферными осадками. Однако интенсивность выноса компонентов фосфорных удобрений существенно ниже, чем азотных, ввиду меньшей их растворимости.

В процессе инфильтрации сточных вод и загрязненных атмосферных осадков через зону аэрации происходит гидролиз полифосфатов до ортофосфатов, химическая и биохимическая деградация СПАВ, фосфорорганических пестицидов и флотоагентов, сорбция указанных соединений и их метаболитов породами. В подземные воды техногенный фосфор поступает в виде  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (иногда  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$ ),  $\text{CaHPO}_4^0$ ,  $\text{MgHPO}_4^0$ ,  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{CaHP}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7^0$ , СПАВ, фосфорорганических пестицидов и флотоагентов, их метаболитов. В процессе техногенной метаморфизации подземных вод геохимическую значимость приобретают анионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а также  $\text{CaHPO}_4^0$ ,  $\text{MgHPO}_4^0$ ,  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$  и отдельные фосфорорганические соединения. Содержание различных соединений фосфора в подземных водах варьирует в следующих пределах (в мг/л): ортофосфаты 0,12–165,0, полифосфаты 0–82,5, фосфорорганические соединения 0,005–21,4 (в пересчете на фосфор). Концентрация фосфора в водах определяется процессами конвективной диффузии, осаждения–растворения, обмена, химической и биохимической деструкции:



Хлор. Выброс газообразных соединений хлора в атмосферу в основном характерен для предприятий хлорной промышленности (в виде  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$ ).

Он составляет 10 млн. т/год [88]. Годовая эмиссия хлорированных углеводородов превысила 3 млн. т/год. В пересчете на хлор выброс их в тропосферу равен 80%, в стратосферу — 16,4% [88]. Хлорированные углеводороды представлены главным образом 1,1,1-трихлорэтаном, 1,1,2-трихлорэтаном, тетрахлорметаном, метилхлоридом, дихлорметаном, 1,2-дихлорэтаном, трихлорэтиленом, тетрахлорэтиленом, винилхлоридом. Они характерны для газовыбросов предприятий по производству перечисленных органических соединений, а также пластмасс, лаков и красок. Концентрации<sup>1</sup> их в воздухе изменяются от 38 до 10 100 трлн.<sup>-1</sup> [88]. В сельскохозяйственных регионах воздух загрязнен пестицидами, относящимися к группе хлорированных углеводородов, главным образом линданом, ГХЦГ, ДДТ, дильдрином, гептахлором, полихлорпипином. Концентрация их в воздухе составляет 0,004–500 нг/м<sup>3</sup> [88]. Хлорированные углеводороды частично или полностью окисляются фотохимически, причем конечными продуктами процесса являются диоксид углерода, атомы хлора, рекомбинирующие с образованием Cl<sub>2</sub>, хлористый водород. Растворение последнего в атмосферных осадках сопровождается его диссоциацией на ионы водорода и хлора. Полного разрушения хлорорганических пестицидов, как правило, не происходит. Концентрация образующихся метаболитов достигает 1–130 нг/м<sup>3</sup>. В целом в атмосферных осадках содержание хлорид-ионов изменяется от 2 до 500 мг/л, хлорированных углеводородов 0,01–0,22 мг/л и соответствующих пестицидов — 0,001–0,13 мг/л.

Однако основная масса хлора поступает в гидrolитосферу в составе хлоридсодержащих сточных вод. По количественным показателям первые четыре места занимают стоки производства кальцинированной соды, обогащения калийных руд, сопутствующие воды нефтегазодобычи и стоки нефтегазопереработки. Основным отходом производства кальцинированной соды является дистиллерная жидкость с концентрацией хлорид-ионов 96–120 г/л. Среднегодовой выброс хлоридов содовой промышленностью составляет 26,3 млн. т, а к 2000 г. он возрастет, по данным автора, до 61,5 млн. т. Сточные воды обогащения калийных руд содержат 125–215 г/л хлорид-ионов. Их инфильтрация приводит к формированию техногенных рассолов. В процессе добычи нефти и газа попутно извлекаются воды с концентрацией хлорид-ионов 3–150 г/л. Эти воды вновь закачивают для заводнения нефтегазовых месторождений (50–70%) и нагнетают в непродуктивные пласты с целью захоронения (30–50%).

Источником техногенного хлора являются также сточные воды обессоливания нефти и газа на нефтегазоперерабатывающих предприятиях. Из жидких отходов основная часть техногенного хлора поступает в виде хлорид-ионов. При инфильтрации стоков-рассолов  $\geq 28\%$  хлора находится в виде комплексов NaCl<sup>0</sup>.

Из числа твердых отходов, содержащих техногенный хлор, следует выделить галитовые отходы галургии. Свежие галитовые отходы содержат 8–22% по весу крепкого рассола с минерализацией 360–375 г/л. В подземные воды поступают гравитационно-отжатые первичные рассолы, атмосферные осадки, обогащенные хлоридами в процессе растворения ими галита, конденсационные рассолы, образующиеся вследствие конденсации

<sup>1</sup> Концентрация дана в объемных частях на триллион.

паров воды из воздуха [185]. Кроме того, наблюдается диффузионный перенос хлорид-ионов через зону аэрации. Суммарное ежегодное поступление хлоридов в подземные воды I подзоны из твердых отходов составляет 1360–1500 т/га (пересчет по данным [185]). По нашим расчетам, суммарное поступление хлора в гидросферу в настоящее время достигло 160 млн. т/год, к 2000 г. оно увеличится до 600 млн. т/год.

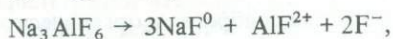
Накопление хлоридов в породах зоны аэрации имеет место только в регионах функционирования предприятий содовой, нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности, обогащения калийных руд и производства калийных удобрений. Оно варьирует в пределах 0,13–461,5 г на 100 г дисперсных пород. Хлорированные углеводороды и соответствующие пестициды сорбируются породами зоны аэрации. Их содержание в породах составляет (в мг/100 г) 0,001–0,37 и 0,001–0,632 ([10, 231] и данные автора).

В пресных, повышенной минерализации, солоноватых, соленых и повышенной солёности загрязнённых подземных водах хлор мигрирует в виде хлорид-иона. В природно-техногенных рассолах геохимическую значимость имеют ионы  $\text{Cl}^-$  и комплексы  $\text{NaCl}^0$  (см. главу III). Концентрация их контролируется процессом конвективной диффузии. Суммарное содержание хлоридов в указанных водах составляет от 2 мг/л до 20,6 г/л при минерализации менее 36 г/л и от 21,6 до 138,0 г/л при минерализации более 36 г/л. Содержание хлорированных углеводородов, в том числе и соответствующих пестицидов, колеблется в пределах 0,001–40 мг/л. Оно определяется процессами сорбции, химической и биохимической деструкции.

**Фтор.** В атмосферу фтор переходит из газовыбросов предприятий органического синтеза, производящих фосфор, плавиковую и фосфорную (дигидратным способом) кислоты, фосфорные удобрения, алюминий, концентраты фосфоритовых и апатитовых руд. В газовыбросах органического синтеза преобладают фтор-, хлор- и фторбромуглеводороды. Их суммарная эмиссия превышает 1 млн т/год. Основную опасность представляют фреоны, разрушающие озоновый экран Земли. Концентрация фторпроизводных в воздухе равна 2–6000 трлн<sup>-1</sup> [88]. В газовыбросах производства алюминия фтор присутствует в виде газообразных фтористого водорода, четырехфтористого углерода и перфторэтана (при применении угольных электродов), в составе твердых частиц аэрозолей, представленных фторидами алюминия, кальция, магния и криолитом. Газообразные отходы предприятий, производящих фосфор, плавиковую и фосфорную кислоты, удобрения, в основном представлены фтористым водородом и тетрафторидом кремния, который образуется в технологическом цикле при действии серной кислоты на фосфориты и апатиты. При обогащении фосфатных руд выделяется фтористый водород, калийных руд — частицы криолита. Общий выброс неорганического фтора равен 8 млн. т/год [151].

Наибольшей устойчивостью отличаются указанные выше галогенпроизводные углеводороды, четырехфтористый углерода и перфторэтан ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ). Время жизни в атмосфере двух последних соединений оценивается в 10 000 лет [88]. Растворение фтористого водорода, частиц криолита, фторидов алюминия, кальция и магния в атмосферных осадках сопровождается

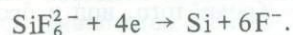
образованием фторид-ионов:



При растворении в атмосферных осадках тетрафторида кремния происходит его гидролиз и последующая диссоциация образующейся кремнефтористоводородной кислоты:



В восстановительной среде анионы  $\text{SiF}_6^{2-}$  восстанавливаются до элементарного кремния:

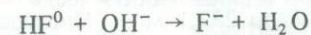


Таким образом, с атмосферными осадками фтор поступает в подземные воды в виде анионов  $\text{F}^-$ , в меньшей мере в виде  $\text{SiF}_6^{2-}$  и в составе комплексных соединений  $\text{HF}^0$ ,  $\text{AlF}_6^{2-}$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{NaF}^0$ .

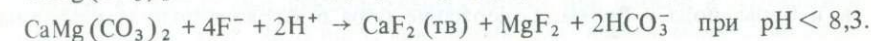
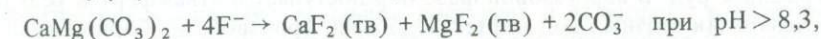
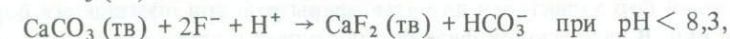
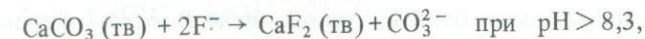
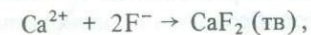
Из жидких отходов фтор в основном привносится в гидrolитосферу в результате инфильтрации сточных вод теплоэнергетической промышленности, производства фосфора, плавиковой и фосфорной кислот, алюминия, концентратов апатитов, фосфоритов и некоторых руд цветных металлов. В указанных сточных водах фтор присутствует в виде  $\text{F}^-$ ,  $\text{HF}^0$  и фторидных комплексов кальция, магния, натрия, железа, алюминия, меди, свинца, цинка, никеля.

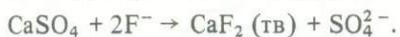
Из числа твердых отходов в качестве источников техногенного фтора следует выделить фосфогипс, образующийся в процессе производства удобрений, золу ТЭЦ и ТЭС и хвосты комбинатов, обогащающих апатитовые и фосфоритовые руды.

В процессе инфильтрации загрязненных атмосферных осадков и сточных вод через зону аэрации происходит их нейтрализация, сопровождающаяся деградацией молекулы  $\text{HF}^0$



и частичным поглощением фтора породами. В подземных водах техногенный фтор мигрирует преимущественно в составе комплексов  $\text{MF}^+$  и  $\text{MF}_2^+$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Концентрация фтора в метаморфизованных подземных водах, равная 0,1–9,8 мг/л, помимо фильтрационной диффузии, контролируется гетерогенными процессами осаждения и метасоматоза:





**Иод, бром.** В атмосферу бром поступает с газовыбросами органического синтеза и автотранспорта. В результате кодистилляции и испарения иод и бром переходят в парогазовую фазу из сточных вод в накопителях предприятий нефтедобывающей и перерабатывающей, иодобромной промышленности, из шахтных вод угледобычи. В газовыбросах автотранспорта бром находится в виде твердых частиц  $\text{PbBr}_2$ . Источником его является 1,2-дибромэтан, добавляемый в бензин для предотвращения осаждения свинца в камерах сгорания двигателей. Предприятия органического синтеза поставляют в атмосферу фторбромуглеводороды (фреоны). В сельскохозяйственных регионах отмечается переход в парогазовую фазу метилбромид, применяемого в качестве фумиганта. Кроме того, иод и бром присутствуют в газовыбросах теплоэлектростанций, использующих нефть и уголь. Суммарный выброс в атмосферу иода и брома можно приблизительно оценить в 70 тыс. т/год. В атмосферных осадках они находятся главным образом в виде лигандов  $\text{J}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Их концентрации варьируют от 0,0 до 0,131 для иода и до 0,473 мг/л для брома.

Основное количество рассматриваемых элементов поступает в гидросферу со сточными водами нефтегазодобывающей и перерабатывающей, иодобромной промышленности, переработки калийных руд, шахтных вод угледобычи. В них иод и бром присутствуют в виде лигандов и комплексов с тяжелыми металлами и макрокаатионами. При инфильтрации сточных вод через зону аэрации они частично сорбируются породами. Содержание собираванных иода и брома в зависимости от литологического состава пород и исходной концентрации в сточных водах колеблется в пределах 0,13–16,7 для брома и 0,08–11,3 мг/100 г для иода.

Иод и бром как загрязняющие компоненты характерны только для метаморфизованных подземных вод хлоридного типа. При общей минерализации последних до 36 г/л содержание иода составляет 0,6–15,7, а брома 0,8–24,0 мг/л. В природно-техногенных рассолах концентрация иода изменяется от 2,6 до 36,3 мг/л, брома — от 11,8 до 257,1 мг/л. Миграция иода и брома в загрязненных подземных водах происходит как в виде лигандов, так и комплексов с тяжелыми металлами. Основными физико-химическими процессами, контролирующими их содержание в водах, являются процессы сорбции и конвективной диффузии.

**Бор.** Поступление бора в биотехносферу происходит в районах производства борной кислоты и буры, добычи нефти и газа, сосредоточения предприятий электротехнической, приборо- и машиностроительной, текстильной и теплоэнергетической промышленности, иодобромного производства, обогащения борсодержащих руд. Современный техногенный выброс бора в атмосферу находится на уровне 22 тыс. т/год.

В атмосферу бор переходит с пылегазовыбросами теплоэнергетической промышленности и производства борной кислоты, буры. В составе твердых частиц аэрозолей бор характерен для атмосферы районов обогащения борсодержащих руд. В парогазовой фазе бор поступает в атмосферу в результате испарения сточных вод нефтегазодобычи, производства борной кислоты и буры, иода и брома. Содержание бора в загрязненных атмосферных

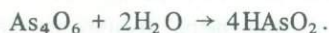
осадках достигает 0,012—0,716 (по данным автора и работы [97]). В них бор присутствует главным образом в составе  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  и  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ . При инфильтрации атмосферных осадков через зону аэрации часть бора сорбируется породами (этот процесс практически не изучен).

Основная часть бора поступает в гидrolитосферу со сточными водами указанных выше производств. В сточные воды производства борной кислоты и буры, концентрата борсодержащих руд бор переходит из сырья. В жидких отходах нефтегазодобычи и переработки бор присутствует в тех случаях, когда попутные воды представлены борсодержащими рассолами. Сточные воды предприятий электротехнической, приборо- и машиностроительной промышленности содержат бор, если в технологическом цикле предусмотрено свинцевание изделий. Тогда в электролиты гальванических ванн вводится борная кислота. В общий сток текстильных предприятий бор привносится стоками красильных фабрик, где борная кислота и бура применяются при крашении тканей.

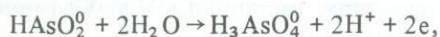
В подземные воды бор поступает главным образом в виде  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{HBO}_3^{2-}$ . В загрязненных подземных водах геохимическую значимость имеют лишь  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  и комплексы последнего с катионами тяжелых металлов. Аналитическая концентрация бора изменяется в довольно широких пределах. При минерализации загрязненных вод менее 36 г/л она равна 0,005—9,91 мг/л. В природно-техногенных рассолах наблюдаются концентрации до 43,77 мг/л. Содержание бора в процессе техногенной метаморфизации подземных вод контролируется конвективной диффузией и сорбцией водоносными породами.

**Мышьяк.** Техногенный мышьяк поступает в атмосферу с газовой выбросами производства серной кислоты (контактным способом) и удобрений (с технологическим циклом получения серной кислоты), чугуна, стали, никеля, олова, золота, молибдена, вольфрама, молибденовых и вольфрамовых сплавов. Кроме того, мышьяк зафиксирован в газовой выбросах теплоэлектростанций, работающих на угле. Источником мышьяка являются соответствующие руды, уголь, а при производстве серной кислоты — железный колчедан и (или) хвосты обогащения сульфидных руд цветных металлов. Общий выброс техногенного мышьяка в атмосферу составляет около 0,5 млн. т/год.

В газовой выбросах мышьяк преимущественно находится в виде мышьяквистого ангидрида, который при растворении в атмосферных осадках образует метамышьяквистую кислоту:



Последующая диссоциация мышьяквистой кислоты приводит к появлению арсенит-ионов. В атмосферных осадках происходят следующие окислительные процессы:



Значительное количество мышьяка поступает в атмосферу в виде пыли, состоящей из частиц мышьяк содержащих пород, при добыче и обогащении соответствующих руд (железных, никелевых, оловянных, молибдено-воль-

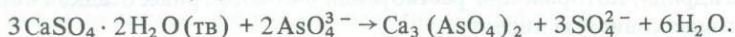
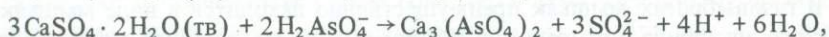
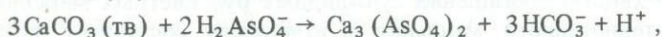
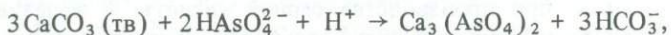
фрамовых, вольфрамо-молибденовых, золотоносных). Представление о формах миграции мышьяка в атмосфере и его концентрации дает табл. 9. В атмосферных осадках концентрация мышьяка достигает 0,006–13,0 мг/л (по данным автора и работы [97]).

Главным источником поступления мышьяка в гидролитосферу являются сточные воды производства серной кислоты и удобрений, рудообогатительных комбинатов, теплоэлектростанций и металлургических заводов. В них мышьяк находится преимущественно в виде  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ .

Дополнительное количество мышьяка привносится в процессе выщелачивания атмосферными осадками твердых промышленных отходов, среди которых первое место занимают пиритный огарок, образующийся в процессе производства серной кислоты и удобрений, и хвосты рудообогащения. В загрязненных атмосферных осадках мышьяк находится практически в тех же формах, что и в сточных водах. В сельскохозяйственных районах имеет место применение мышьяксодержащих пестицидов в виде арсенатов натрия и калиция.

При инфильтрации сточных вод и загрязненных атмосферных осадков через зону аэрации наблюдается окисление соединений мышьяка (III), сорбция породами, осаждение арсенита кальция.

В загрязненных подземных водах широко развиты процессы окисления мышьяка (III) в соответствии с рассмотренными выше химическими реакциями. В связи с этим предпочтительными формами миграции мышьяка в них являются  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HAsO}_4^{2-}$  в зависимости от кислотно-щелочных условий. Концентрация мышьяка в метаморфизованных водах, равная 0,001–0,72 мг/л (по данным автора и [316]), контролируется конвективной диффузией и (или) процессами осаждения–растворения арсенитов тяжелых металлов. При загрязнении водоносных пластов карбонатных пород и гипсов имеют место следующие гетерогенные реакции обмена:



**Селен.** Источником техногенного селена в атмосфере преимущественно являются пылегазовыбросы производства серной кислоты (контактным способом), удобрений и самого селена, металлургии и теплоэнергетики. Ежегодная эмиссия его составляет примерно 40 тыс. т. В парогазовой фазе селен находится в виде диоксида. Растворяясь в атмосферных осадках, диоксид образует слабую селенистую кислоту:



В окислительных условиях она частично трансформируется в селеновую кислоту:



В аэрозоле селен присутствует в виде твердых частиц шламов, шлаков, пиритного огарка и в адсорбированном виде на частицах глинистых минералов. Соотношение парогазовой и аэрозольной форм селена показано в табл. 9. Аэрозольный селен частично переходит в атмосферные осадки в результате процессов гидролиза. Аналитическая концентрация его колеблется в пределах 0,001–0,011 мг/л.

В гидrolитосферу селен преимущественно поступает со сточными водами указанных выше производств и жидкой фазой пульпы комбинатов, обогащающих никелевые, медные, свинцово-цинковые, урановые руды. Дополнительное количество селена мобилизуется при выщелачивании атмосферными осадками твердых промышленных и бытовых отходов [262a].

В гидrolитосферу селен поступает в виде  $H_2SeO_4^0$ ,  $HSeO_4^-$ ,  $H_2SeO_3^0$  и  $HSeO_3^-$ . В метаморфизованных подземных водах соотношения между указанными формами селена меняются в зависимости от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий. Суммарное содержание его изменяется от 0,001 до 0,530 мг/л (по нашим данным и [316]). Оно определяется конвективной диффузией и (или) осаждением–растворением селенита железа (III).

**Кремний.** Основная часть кремния поступает в атмосферу в составе пылевых выбросов цементной, теплоэнергетической, металлургической, обогащательной, глиноземно-алюминиевой, стекольной промышленности. В парогазовой фазе он характерен для газовых выбросов производства серной кислоты (контактным способом) и удобрений. В ней кремний находится в виде тетрафторида кремния (см. раздел настоящей главы, посвященный фтору). Кремний загрязненных атмосферных осадков преимущественно является продуктом выщелачивания твердых частиц аэрозолей. Суммарное содержание его составляет 0,1–12,7 мг/л.

Значительное количество кремния привносится в гидrolитосферу со сточными водами перечисленных выше производств и в результате выщелачивания их твердых отходов. Наши эксперименты по выщелачиванию дождевыми осадками хвостов обогащения руд цветных металлов, шлаков и фосфогипса показали, что вынос ими кремния достигает 0,6–5,1 г/кг (в пересчете на  $H_4SiO_4$ ).

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках кремний находится в виде золя и геля ортокремниевой кислоты, а также в виде  $H_4SiO_4^0$ ,  $H_3SiO_4^-$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ,  $CaSiO_4^0$ . В процессе их инфильтрации через зону аэрации происходит коагуляция геля ортокремниевой кислоты и сорбция породами ее истинно растворенных диссоциатов. Следует особо отметить, что при инфильтрации кислых или щелочных сточных вод в результате процессов гидролиза минералов пород зоны аэрации имеет место образование кремниевой кислоты. В этих условиях содержание ее в породах достигает 4,6% (см. главу VI).

В загрязненных подземных водах кремний мигрирует в составе золя ортокремниевой кислоты и ассоциатов  $H_4SiO_4^0$ ,  $H_3SiO_4^-$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$  и  $CaSiO_4^0$ . Суммарная концентрация его составляет 2–126,7 мг/л и контролируется процессами конвективной диффузии, коагуляции, комплексообразования, гидролиза и сорбции.

**Натрий.** Выбросы техногенного натрия в атмосферу наиболее типичны

для регионов развития содовой, хлорной, глиноземно-алюминиевой промышленности, добычи галургического сырья и производства калийных удобрений. Здесь натрий входит в состав аэрозолей в виде твердых частиц хлоридов, фторидов и соды. При растворении их в атмосферных осадках образуются ионы натрия. Кроме того, натрий поступает в атмосферу в результате кодистилляции с поверхности сточных вод в накопителях перечисленных выше производств, а также целлюлозно-бумажной, нефтегазодобывающей и -перерабатывающей, горно-обогащительной промышленности, производства моно- и бихромата натрия, эпоксидных смол, капролактама и химических волокон. Содержание натрия в загрязненных атмосферных осадках варьирует в пределах 0,5–62,6 мг/л (по [73, 97] и данным автора).

Основное количество натрия привносится в гидролитосферу со сточными водами рассмотренных выше производств. В сточные воды содовой и хлорной промышленности натрий поступает из минерального сырья. Концентрация его достигает 29 г/л. Сточные воды калийных комбинатов содержат 20–95 г/л натрия. В жидких отходах производства моно- и бихромата натрия в заметных количествах натрий присутствует, если применяется сернокислотный способ подкисления раствора хромата натрия, образовавшегося после выщелачивания спека. В технологических циклах производства эпоксидных смол и капролактама применяется хлористый натрий, который является источником накопления натрия в сточных водах. В процессе производства химических волокон в жидкие отходы натрий переходит после обработки целлюлозы раствором каустической соды. Стоки предприятий целлюлозно-бумажной промышленности содержат в большом количестве натрий при производстве целлюлозы сульфатным способом, когда для варки древесины используются щелочи, включающие сернокислый и сернистый натрий. Сточные воды нефтегазодобывающей и -перерабатывающей промышленности содержат натрий попутных вод и каустической соды, применяемой для нейтрализации остатков серной кислоты при кислотном способе рафинирования нефти. Содержание натрия в них достигает 96 г/л и более. Жидкая фаза пульпы горно-обогащительных комбинатов содержат натрий флотоагентов, в качестве которых используют карбонат и бикарбонат натрия, каустическую соду, сульфит и сульфид натрия.

Существенное количество натрия поступает в гидролитосферу в результате растворения и выщелачивания твердых отходов калийного, содового, глиноземно-алюминиевого производства. Вынос натрия в породы зоны аэрации находится на уровне 67–1150 т/га в год.

Засоление пород зоны аэрации сопровождается накоплением натрия в водорастворимой форме и в обменном комплексе пород. В составе водорастворимых хлоридов, сульфатов и бикарбонатов содержание натрия в породах достигает 0,2–300,2 г/100 г. Количество обменного натрия изменяется от 0,3 до 17,7 мг-экв/100 г в зависимости от литологического и минералогического составов пород.

В подземные воды натрий поступает в виде  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$  и  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{NaCl}^0$  (см. главу III). При минерализации загрязненных подземных вод менее 36 г/л общее содержание натрия составляет от 3 мг/л до 4,9 г/л. В слабых и крепких природно-техногенных рассолах оно увели-

чивается до 9,8–62,6 г/л. Концентрация натрия в загрязненных подземных водах определяется конвективной диффузией и (или) процессами ионного обмена.

**Калий.** Появление техногенного калия в атмосфере свойственно регионам добычи и переработки калийных руд и глиноземно-алюминиевого производства. Он находится в виде твердых частиц сильвинита, каинита, карналлита, криолита. В результате их растворения атмосферными осадками последние обогащаются свободными ионами калия. Кроме того, частично калий поступает в атмосферу в результате кодистилляции с поверхности сточных вод калийного производства, нефтегазодобычи и переработки. Содержание калия в загрязненных атмосферных осадках варьирует в пределах 0,3–10,6 мг/л.

Значительный вынос калия атмосферными осадками наблюдается в процессе выщелачивания ими галитовых отходов и глинистых шламов переработки калийных руд. В процессе добычи и переработки последних в твердые отходы переходит до 2,5% KCl. Среднегодовой вынос калия твердых отходов атмосферными осадками примерно равен 67–270 т/га.

В сельскохозяйственных регионах с калийными удобрениями ежегодно поступает до 90 млн. т калия, причем не менее 60% его выносится с урожаем сельскохозяйственных культур. Остальное количество поступает в поверхностный и подземный сток.

Основное количество калия привносится в гидrolитосферу со сточными водами. Значительные содержания калия характерны для жидких отходов калийного и содового производства, для попутных вод нефтегазодобычи. Сточные воды калийных комбинатов содержат от 15 до 87 г/л калия. Концентрация его в дистиллерной жидкости достигает 0,5 г/л, в попутных водах нефтегазодобычи – 0,8 г/л.

При техногенном засолении пород зоны аэрации содержание в них водорастворимого калия составляет от 2 до 156 мг/л. При этом в обменном комплексе пород накапливается до 2,7 мг-экв/100 г калия.

В загрязненных подземных водах доминирующей миграционной формой калия является свободный катион  $K^+$  и лишь в крепких рассолах появляется комплекс  $KCl^0$ . Аналитическая концентрация калия в водах с минерализацией до 36 г/л изменяется от 0,3 до 150 мг/л, в слабых и крепких природно-техногенных рассолах – от 0,8 до 36,6 г/л. Она контролируется конвективной диффузией и (или) частично обменной адсорбцией.

**Кальций.** Источником техногенного кальция в биотехносфере являются главным образом отходы химической (производство соды, серной и азотной кислот, удобрений, капролактама, извести, известкового молока), металлургической (производство чугуна, стали, сплавов цветных металлов и рафинированного магния), горно-обогатительной, нефтегазодобывающей и -перерабатывающей, теплоэнергетической и цементной промышленности. В атмосферу кальций поступает преимущественно в составе пыли, представленной частицами шлаков, шламов, золы, хвостов рудообогащения, цемента. В результате процессов выщелачивания кальций в виде катиона  $Ca^{2+}$  переходит в атмосферные осадки. Существенно меньшая часть кальция привносится в атмосферу при испарении сточных вод из накопителей. Наибольшее обогащение кальцием атмосферных осадков отмечается при их инфильтрации через твердые отходы в местах их складирования,

особенно при выщелачивании фосфогипса, зол уноса, которые содержат 20–55% CaO. В связи с этим содержание кальция в загрязненных атмосферных осадках колеблется в довольно широких пределах от 1,5 до 126,2 мг/л.

Основное количество кальция переходит в гидrolитосферу со сточными водами. При производстве кальцинированной соды кальций поступает в дистиллерную жидкость после регенерации аммиака известковым или известково-магнезиальным молоком. Концентрация его в дистиллерной жидкости равна 31–47,6 г/л. Жидкие отходы каустической соды содержат кальций, если применяется так называемый известковый способ каустификации с использованием извести или известкового молока [17]. В сточных водах горно-обогатительных комбинатов и предприятий, вырабатывающих серную и азотную кислоты, удобрения, капролактамы, кальций появляется после их нейтрализации мелом, известью или известковым молоком. В сточных водах титано-магниевого производства присутствует кальций доломитов, используемых для получения рафинированного магния металлотермическим способом. Сточные воды нефтегазопромислов и нефтегазоперерабатывающих предприятий содержат в значительном количестве кальций, если попутные воды представлены хлоридными кальциевыми рассолами. В сточных водах нефтегазодобычи и переработки содержание кальция достигает 7–95 г/л. В общий сток теплоэлектростанций (ТЭС) и теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) кальций поступает из систем гидрозолоудаления и очистки паровых котлов. Сточные воды ТЭС и ТЭЦ содержат 0,2–0,35 г/л кальция.

При засолении пород зоны аэрации в регионах сброса хлоридных кальциевых рассолов содержание водорастворимого кальция в породах увеличивается до 5,6 г/л. В поглощающем их комплексе доля кальция возрастает до 60–92%.

В гидrolитосферу кальций поступает в виде  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{CaCl}^+$ . В процессе техногенной метаморфизации подземных вод основными миграционными формами кальция становятся катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , а в сульфатных водах и комплексы  $\text{CaSO}_4^0$ . Комплексы  $\text{CaCO}_3^0$  и  $\text{CaHCO}_3^+$  приоритетны в содовых водах повышенной солёности, а  $\text{CaCl}^+$  — в природно-техногенных рассолах (см. главу III). В загрязненных подземных водах с минерализацией до 36 г/л содержание кальция варьирует в пределах 0,012–5,4 г/л, в природно-техногенных рассолах 1,2–16,9 г/л. Оно контролируется конвективной диффузией и (или) процессами осаждения–растворения техногенного гипса, растворения природного гипса и водовмещающих карбонатных пород, техногенным метасоматозом гипса и флюорита по кальциту (см. главу IV).

**Магний.** Поступление техногенного магния в биотехносферу происходит главным образом в районах добычи калийных руд и доломита, производства калийных удобрений, кальцинированной соды и рафинированного магния. Однако в атмосферу он привносится не только в процессе испарения магнийсодержащих сточных вод, но и с пылью доломитовых карьеров, металлургической, цементной промышленности и золами теплоэнергетики. Кроме того, источником магния в атмосфере являются хвосты рудообогатительной промышленности. В регионах рудообогатения аэрозольная форма магния представлена частицами таких магнезиальных минералов, как оливин, пироксены, хлориты, глауконит. Взаимодействие твердых частиц

аэрозолей с атмосферными осадками, сопровождающееся процессами гидролиза, приводит к переводу магния из твердой фазы в жидкую в виде ионов  $Mg^{2+}$ . Содержание магния в атмосферных осадках варьирует в пределах 0,1–15,7 мг/л. Существенное обогащение атмосферных осадков магнием наблюдается лишь в результате их контакта с галитовыми отходами калийного производства и металлургическими шлаками. Первые содержат магния до 0,1%, вторые 7–14,5%. Тогда концентрация магния в дождевых осадках повышается до 60,2 мг/л.

Основное количество магния поступает в гидролитосферу со сточными водами. Сточные воды калийных комбинатов содержат 0,5–5,0 г/л магния. В сточных водах производства кальцинированной соды магний присутствует в заметных количествах, если для регенерации аммиака использовался доломит. При производстве рафинированного магния в сточные воды частично переходит магний доломита, применяемого в качестве минерального сырья.

В гидролитосферу магний поступает в виде  $Mg^{2+}$ ,  $MgSO_4^0$ ,  $MgCO_3^0$ ,  $MgHCO_3^+$ ,  $MgF^+$ . В загрязненных подземных водах геохимическую значимость имеют катионы  $Mg^{2+}$ , в водах сульфатного типа в ассоциации с  $MgSO_4^0$ , карбонатного типа – с  $MgCO_3^0$ ,  $MgHCO_3^-$ . В природно-техногенных рассолах присутствуют комплексы  $MgCl^+$  и  $MgCl_2^0$ . При минерализации вод менее 36 г/л содержание магния составляет 0,2–1,6 г/л, в природно-техногенных рассолах 0,4–5,7 г/л. Концентрация его контролируется конвективной диффузией и (или) процессами растворения водоносных доломитов и ионного обмена.

**Железо.** В биотехносферу железо привносится с пылегазовыбросами, жидкими и твердыми отходами производства стали, чугуна, проката, ферросплавов, метизных изделий; концентратов железных, марганцевых, медных, никелевых, ванадиевых, урановых руд; титановой губки, серной кислоты и минеральных удобрений, отдельных видов смол и химических волокон, теплоэнергетики и угледобычи. Согласно [121, 122], основной формой миграции железа в атмосфере является аэрозоль. Твердые частицы аэрозолей представлены металлургическими шлаками, золами уноса теплоэлектростанций, пиритным огарком и пиритом, железосодержащими глинистыми минералами и минералами хвостов рудообогащения (халькопирит, сидерит, магнетит, оливин, пирит, пироксены). Переход железа в жидкую фазу атмосферных осадков происходит в результате его выщелачивания из рассмотренных выше частиц аэрозолей. В атмосферных осадках железо присутствует в виде свободных ионов железа (II), гидроксокомплексов железа (II) и (III). Свободные ионы железа (III) характерны лишь для кислых осадков с  $pH < 3$ . Содержание железа в атмосферных осадках изменяется в пределах 0,006–2,1 мг/л (табл. 51 и данные автора).

Значительная часть техногенного железа поступает в гидролитосферу с атмосферными осадками, загрязненными продуктами выщелачивания твердых промышленных отходов. Высокое содержание железа (до 3%) отмечается в металлургических шлаках, пиритном огарке, хвостах рудообогащения, золах ТЭС и ТЭЦ. По нашим данным, содержание водорастворимого железа в рассматриваемых твердых отходах можно оценить в 0,4–22 кг/т.

Таблица 51

## Тяжелые металлы в атмосферных осадках Европы и Северной Америки

Металл	Объемно-весовая концентрация, мкг/л				Осадок, мг/м <sup>2</sup> · год			
	Европа		Северная Америка		Европа		Северная Америка	
	промышленные районы	сельскохозяйственные районы	промышленные районы	сельскохозяйственные районы	промышленные районы	сельскохозяйственные районы	промышленные районы	сельскохозяйственные районы
Fe	290–1750	35–1900	14–878	34–890	190–1130	28–340	7–17200	15–660
	768	192	160	45	520	178	503	219
Al	309–7600	160–470	–	–	420–4300	160–370	–	–
	1060	220			660	234		
Mn	19–43	3,5–30	–	2,3–38	13,7–28	6,7–20	1–77	2,4–10,7
	28	9,8		17	20	9,4	4,1	3,0
Pb	29–250	6,5–80	–	2,0–40	18–64	6,3–55	12–349	1,7–31,7
	49	31		17	40	22	91	16,8
Cu	16–60	1,4–27	6,4–40,6	2–30	7,8–50	1,4–32,4	2–98	1,3–7,9
	40	16	30,4	8	32	15	16	3,7
Zn	71–221	5,3–370	16–840	22–760	52–190	3,8–390	8–481	9,3–97,2
	136	62	557	30,8	103	55	319	47,2
Ni	30–43	0,6–8,9	–	2–300	3,3–53	0,7–10	–	–
	35	4,9		7,0	31	3,2		
Cd	0,58–8,7	0,2–1,2	–	0,3–7,0	–	0,2–1,3	0,76–3,56	0,1–0,88
	2,3	1,0		0,6		0,4	1,8	0,67

Примечания. 1. Таблица составлена по данным Д. Джеффриса и В. Снидера [295а]. 2. В числителе — минимальные и максимальные значения, в знаменателе — средние. 3. По Европе обобщены данные Швеции, Норвегии, Дании, ФРГ, Швейцарии, Франции, Голландии, Англии и СССР. 4. По Северной Америке приведены данные США и Канады. 5. Прочерк означает наличие менее трех наблюдений.

В районах угледобычи, разработки месторождений серного колчедана, медных, никелевых, ванадиевых, урановых руд отмечается выщелачивание железа атмосферными осадками, мобилизованного процессами химического и биохимического окисления пирита, халькопирита, пентландита в отвалах пустых пород (см. главу VI). Ежегодный вынос железа атмосферными осадками равен 1,3–5,2 т на 1 м<sup>2</sup> отвала.

Выщелачивание железа атмосферными осадками наблюдается также на свалках бытовых отходов. Специальными геохимическими исследованиями И.Л. Башарской и др. [19а] установлено, что ежегодно на свалки с бытовыми отходами (исключая металлолом) поступает 61,2 тыс. т железа, которое выносятся в грунтовые воды.

Существенное количество железа поступает в гидролитосферу со сточными водами указанных выше производств. В сточные воды предприятий металлургической и горно-обогатительной промышленности, производства титановой губки, серной кислоты и удобрений железо переходит из минерального сырья. В общий сток метизных заводов железо привносится после травления изделий из стали. В производстве эпоксидных смол, вискозы, нитрона соли железа применяются в качестве реагентов. Определенное их количество выносятся со сточными водами.

В подземные воды железо привносится в следующих основных формах:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{FeSO}_4^+$ ,  $\text{FeF}^{2+}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFe}^{2+}$  и различных железоорганических соединений. В процессе инфильтрации кислых стоков происходит растворение и выщелачивание аморфных и окристаллизованных форм соединений железа литологических разностей пород зоны аэрации и водоносных горизонтов. Обычно это наблюдается в зоне распространения моренных и флювиогляциальных отложений. В I и II подзонах техногенеза приоритетное значение имеют процессы мобилизации железа осушенных пород при разработке твердых полезных ископаемых вследствие понижения границы окислительных условий и поступление его в результате качачки сточных вод.

В загрязненных подземных водах геохимическую значимость приобретают следующие формы миграции железа (II, III):  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{FeSO}_4^0$  и его комплексы с природными и техногенными органическими лигандами. Значительная часть железа переносится в виде его гидроокиси. Окислительно-восстановительные реакции изменяют соотношения форм железа (II) и (III) (см. главу IV). Аналитические концентрации железа (II) и (III) в загрязненных подземных водах соответственно варьируют в пределах 0,0–250,7 и 0,0–315,0 мг/л. Максимальные величины характерны для кислых вод и (или) для вод с высоким содержанием органических лигандов. Суммарное содержание железа в водах контролируется процессами окисления–восстановления, гидролиза и конвективной диффузии. Железосодержащие техногенные осадки, образующиеся в загрязненных водоносных пластах, как правило, представлены гелями гидроокиси и гидроокиси железа, слабоокристаллизованными и хорошо окристаллизованными формами гетита и гематита (см. главу IV).

**Алюминий.** Поступление техногенного алюминия в биотехносферу преимущественно происходит из отходов производства фосфорной кислоты и удобрений, желтого фосфора, глинозема и алюминия.

Алюминий характерен для пылевыбросов глиноземно-алюминиевых

и цементных заводов. В первом случае в состав пыли входят твердые частицы фторида алюминия (см. раздел настоящей главы, посвященный фтору), во втором — частицы  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, алюминий переходит в атмосферу с частицами шлаковой пыли металлургии и теплоэнергетики, зол уноса и сухих хвостов рудообогащения (алюмосиликаты пустых пород). В промышленно-урбанизированных зонах за год осаждаются с пылью 2420–4300 мг/м<sup>2</sup> алюминия или в среднем 660 мг/м<sup>2</sup> (см. табл. 51). Доля стабильных аэрозолей равна 6–35%. При взаимодействии пыли с атмосферными осадками происходит растворение и гидролиз соединений алюминия. Содержание его в атмосферных осадках изменяется в пределах 0,002–0,173 мг/л (по данным автора и работ [73, 97]).

Более существенное обогащение атмосферных осадков алюминием наблюдается в процессе выщелачивания ими шламов глиноземного производства, шлаков металлургии и теплоэнергетики, бытовых отходов. В перечисленных отходах содержится соответственно 1,3–9,5, 1,3–15 и 11–17% алюминия, а выброс его с бытовыми отходами примерно равен 9,3 тыс.т/год [19а].

Значительное количество алюминия привносится в гидrolитосферу со сточными водами перечисленных выше производств. В жидких отходах производства фосфорной кислоты и удобрений, желтого фосфора, глинозема и алюминия присутствует алюминий исходного минерального сырья (апатитов, фосфоритов, бокситов, нефелинов). В загрязненных атмосферных осадках в зависимости от кислотно-щелочных условий алюминий находится в виде  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3^0$ ,  $\text{AlSO}_4^+$ ,  $\text{AlO}_2^-$ . Анион  $\text{AlO}_2^-$  характерен для сильнощелочных стоков. При их инфильтрации через зону аэрации имеют место процессы гидролиза алюмосиликатов пород (см. главу IV) и осаждения алюминия.

В загрязненных подземных водах геохимическую значимость имеют комплексы  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlSO}_4^+$ ,  $\text{AlO}_2^-$ , а также комплексы алюминия с органическими лигандами (в том числе с гуминовыми и фульвокислотами). Суммарная концентрация алюминия в загрязненных подземных водах составляет 0,01–364,13 мг/л, причем максимальные величины наблюдаются при загрязнении подземных вод ультращелочными сточными водами глиноземной промышленности. Она контролируется процессами гидролиза, осаждения–растворения, конвективной диффузии (см. главу IV). Техногенные твердые фазы представлены слабо- и хорошо окристаллизованными формами гиббсита и отдельными глинистыми минералами, аморфными гелями гидроксида алюминия.

**Хром.** Эмиссия техногенного хрома в атмосферу происходит главным образом с пылегазовыми выбросами цветной металлургии и теплоэнергетики. В настоящее время она находится примерно на уровне 80 тыс. т/год. Миграция хрома в атмосфере осуществляется как в парогазовой, так и аэрозольной фазах. Соотношение указанных фаз и концентрации в них хрома приведены в табл. 9.

Основная масса хрома поступает в гидrolитосферу со сточными водами производства моно- и бихромата натрия, машино- и приборостроения, электронной и электротехнической промышленности, а также производства пигментов, синтетических жирных кислот, титановой губки. На

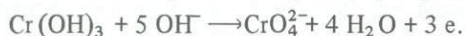
предприятиях машино- и приборостроения, металлообрабатывающей, электронной и электротехнической промышленности хром содержится в сточных водах гальванических цехов. Для хромирования деталей применяется  $\text{CrO}_3$  в сочетании с серной кислотой. В кожевенной промышленности для дубления кож используются хромо-калиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . В сточных водах текстильной промышленности присутствует хром, который поступает из соединений хрома ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ), применяемых при крашении тканей. В стоках красильных фабрик преобладает  $\text{Cr}(\text{III})$ .

В пигментной промышленности соединения хрома применяют при производстве свинцовых, свинцово-молибденовых и цинковых хронов, окиси хрома. В сточные воды хром поступает с промывными водами в виде аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . В производстве синтетических жирных кислот соединения хрома служат катализаторами, причем сточные воды, как правило, содержат хром(III). В сточные воды титано-магниевого комбината хром переходит из титановых руд, в которых в качестве примеси обычно присутствует хромит.

В процессе инфильтрации сточных вод, а затем и в загрязненных подземных водах происходит окисление хрома(III):

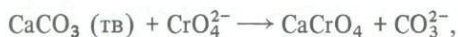


Оставшаяся часть ионов  $\text{Cr}^{3+}$  быстро гидролизуеться с образованием геля  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и гидроксокомплексов  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ . В щелочной окислительной среде гель трансформируется в анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



В результате рассмотренных выше реакций содержание хрома(III) сокращается, а хрома(VI) увеличивается. В загрязненных подземных водах хром(VI) находится в следующих формах:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ , а также в виде комплексных соединений. Если водоносными породами являются карбонатные породы, содержание хрома(VI) в загрязненных водах уменьшается в результате гетерогенных реакций обмена анионов:

При  $\text{pH} > 8,3$



при  $\text{pH} < 8,3$



Одновременно наблюдается сорбция хрома водоносными породами. Аналитическая концентрация его в загрязненных подземных водах варьирует в пределах 0,008–5,6 мг/л.

**Титан.** Источником титана в атмосфере в основном являются пылегазовыбросы теплоэнергетики, титано-магниевого производства и рудообогащения (главным образом обогащение титановых, железных и медных руд). Годовая эмиссия титана в атмосферу достигает 5 млн. т. Миграция его в воздушной среде преимущественно происходит в аэрозольной форме. Аэрозоли включают твердые частицы зол уноса ТЭС, минералов исходного сырья — ильменита, рутила, сфена. В жидкую фазу атмосферных

осадков титан переходит в результате гидролиза частиц аэрозолей. Содержание титана в загрязненных атмосферных осадках составляет 0,005—0,072 мг/л. Существенное обогащение атмосферных осадков происходит в результате выщелачивания ими шламов глиноземного, лакокрасочного и титано-магниевого производства. Они содержат от 0,1 до 2,1% титана.

В подземные воды титан поступает главным образом при инфильтрации жидких отходов горно-обогатительной промышленности, титано-магниевого производства и производства отдельных видов химических волокон и полиэтилена. В процессе обогащения железных и медных руд, получения титановой губки титан переходит в сточные воды из минерального сырья. В технологии штапеля и вискозного шелка в качестве реагента применяется двуокись титана, которая частично теряется в технологическом цикле. В производстве полиэтилена полимеризацией этилена при низком давлении в качестве катализатора используют хлориды титана. Они являются источником титана в сточных водах.

В сточных водах титан присутствует в следующих формах:  $TiCl_3^{3+}$ ,  $TiCl_2^{2+}$ ,  $TiO_2^{2+}$ ,  $TiO_2OH^+$ ,  $TiO_2(OH)_2^0$ ,  $TiO_2SO_4^0$ ,  $TiO_2F^+$ ,  $TiO_2F_2^0$ ,  $TiO_2F_3^-$ . В ходе техногенной метаморфизации подземных вод состав миграционных форм титана существенно меняется. Доминирующими становятся  $TiO_2(OH)_2^0$ ,  $TiO_2OH^+$ ,  $TiO_2F^+$ ,  $TiO_2SO_4^0$ . Суммарное содержание титана в загрязненных подземных водах, равное 0,006—1,70 мг/л, контролируется главным образом процессами гидролиза, сорбции и конвективной диффузии. Техногенные осадки, содержащие титан, практически не изучены.

**Марганец.** Основным источником марганца в биотехносфере являются отходы добывающей, горно-обогатительной, химической, металлургической и теплоэнергетической промышленности. Ежегодная эмиссия марганца в атмосферу составляет 0,8 млн. т. В воздух марганец поступает с пылью открытых разработок железных и марганцевых руд, металлургических заводов, рудообогатительных комбинатов. Например, по данным Г. Тейлора и А. Кродера [339а], при открытой разработке железистых кварцитов в Канаде (Садбери, провинция Онтарио) ежедневно с пылью в атмосферу выбрасывается до 1 кг марганца; выброс его металлургическими заводами варьирует в пределах 5—16 кг/сут. В отдельных странах марганец содержится в газовой выбросе транспорта, так как в качестве антидетонатора моторных топлив используется  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ . В целом в пределах индустриально-урбанизированных зон из пылегазовых выбросов ежегодно осажается 1—77 мг/м<sup>2</sup> марганца (табл. 51). Осаждение марганца стабильных аэрозолей в среднем находится на уровне 3—9,4 мг/м<sup>2</sup> · год. Переход марганца из твердых частиц аэрозолей в жидкую фазу атмосферных осадков происходит в результате процессов гидролиза. Содержание его варьирует в пределах 0,005—0,07 мг/л. Дополнительное количество марганца поступает в атмосферные осадки при выщелачивании ими металлургических шлаков в отвалах и хвостов рудообогатения. Они содержат от 0,3 до 2% MnO.

Существенные количества марганца поступают в подземные воды из сточных вод. В процессе обогащения железных и марганцевых руд марганец переходит в жидкую фазу пульпы из минерального сырья. Сточные

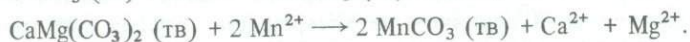
воды производства серной кислоты и удобрений содержат марганец исходного сырья — серного колчедана или хвостов обогащительных комбинатов, перерабатывающих сульфидные руды. В технологии синтетических высших жирных спиртов и кислот в качестве катализатора используется перманганат калия, а в производстве целлофана марганец является одним из реагентов. При этом часть марганца теряется со сточными водами.

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках марганец находится в виде  $Mn^{2+}$ ,  $MnSO_4^0$ ,  $MnOH^+$ ,  $MnO_4^-$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCO_3^0$ ,  $MnHCO_3^+$  и комплексов с органическими лигандами. В процессе инфильтрации сточных вод и загрязненных атмосферных осадков через зону аэрации происходит интенсивная сорбция марганца породами и осаждение геля  $MnO_2$ . В зависимости от литолого-петрографического состава пород и кислотно-щелочных условий среды содержание сорбированного марганца изменяется в пределах 0,03–1,14 мг/100 г, осажженного 0,02–0,63 мг/100 г.

В загрязненных подземных водах геохимическую значимость имеют следующие миграционные формы марганца:  $Mn^{2+}$ ,  $MnSO_4^0$ ,  $MnOH^+$ ,  $MnCO_3^0$ ,  $MnCl^+$  и комплексы с органическими лигандами. Суммарное содержание марганца в загрязненных подземных водах варьирует в довольно широких пределах — от 0,03 до 86,0 мг/л — и лимитируется гетерогенными окислительно-восстановительными процессами, сорбцией и конвективной диффузией. Содержание осажженного марганца в загрязненных водоносных пластах обычно составляет 0,2–5,15 мг/100 г, сорбированного породами 0,3–4,62 мг/100 г. Техногенные осадки, как правило, представлены аморфной  $MnO_2$ , пиролюзитом и манганитом (см. главу IV). При наличии в загрязненных водах мышьяка происходит осаждение арсената марганца:



В водоносных горизонтах, где водовмещающими являются карбонатные породы, имеют место гетерогенные реакции обмена кальция (магния) карбонатов на марганец:



**Свинец.** Техногенный свинец поступает в биотехносферу из газовыбросов автотранспорта, промышленных и бытовых отходов, а также при испарении теряемых моторных топлив. Эмиссия его в атмосферу приблизилась к 0,5 млн. т/год.

В испарениях моторных топлив свинец присутствует в виде тетраметил-, тетраэтил-, тетраалкилсвинца, являющихся антидетонационными присадками. В газовыбросах транспорта свинец содержится в виде твердых частиц галогенидов и оксигалогенидов ( $PbCl_2$ ,  $PbClBr$ ,  $PbO \cdot PbBr_2$ ,  $PbO \cdot PbClBr$ ,  $2 PbO \cdot PbClBr$ ), сульфатов и фосфатов свинца [159]. Преобладание в газовыбросах частиц галогенидов и оксигалогенидов свинца определяется добавлением в горючее этилендихлорида и этилендибромиды в качестве убирателей свинца. В настоящее время в бензинах разных стран мира содержится 0,15–1,3 г/л свинца.

Для районов добычи и обогащения руд цветных металлов характерно выдувание частиц пустых пород и хвостов сухих пляжей хвостохранилищ, содержащих свинец. Теплоэнергетика в составе зол уноса ежегодно выбрасывает в атмосферу до 32 тыс. т свинца.

Согласно [121, 122, 337], в атмосфере свинец мигрирует главным образом в аэрозольной форме. Выпадение его в индустриально-урбанизированных районах достигает  $12\text{--}350 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}$  (см. табл. 51). В составе стабильных аэрозолей в сельскохозяйственных регионах он составляет  $1,7\text{--}55 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}$ . В жидкую фазу атмосферных осадков свинец переходит в результате процессов растворения и выщелачивания частиц аэрозолей. Концентрация его изменяется от 0,006 до 10,0 мг/л (по данным автора, табл. 51 и материалам [73, 97]).

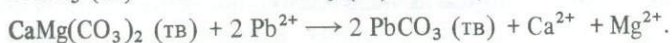
Обогащение свинцом атмосферных осадков имеет место при выщелачивании ими твердых отходов в местах их складирования. В процессе химического и биохимического окисления галенита в отвалах и хвостах ежегодно продуцируется до  $0,6 \text{ кг/м}^2$  водорастворимого свинца, который выносятся атмосферными осадками. Хвосты обогащения руд цветных металлов и пиритный огарок, по нашим данным, содержат 0,04–0,56 г/кг водорастворимого свинца. С бытовыми отходами ежегодно выбрасывается 560 т свинца [19а], который мобилизуется при их разложении.

Однако большая часть свинца привносится в гидrolитосферу со сточными водами рудообогащения, цветной металлургии, машино- и приборостроительной, электротехнической, нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Из обогащаемых руд свинец переходит в жидкую фазу пульпы предприятий, перерабатывающих главным образом свинцово-цинковые, медные, никелевые, молибденовые, вольфрамовые, оловянные и урановые руды. При выплавке свинца и меди со сточными водами теряется свинец используемых концентратов. В общезаводской сток предприятий машино- и приборостроительной, электротехнической промышленности свинец поступает со сточными водами гальванических цехов, если технологией предусматривается свинцевание изделий. На нефтеперерабатывающих заводах свинец содержится в сточных водах после рафинирования нефти и производства моторных топлив. В химической промышленности свинец в основном характерен для сточных вод производства пигментов и антидетонаторов моторных топлив.

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках свинец находится в следующих формах:  $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{PbSO}_4^0$ ,  $\text{PbF}^+$ ,  $\text{PbS}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , а также в виде свинецорганических соединений. При инфильтрации сточных вод и загрязненных атмосферных осадков наблюдается осаждение  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и сорбция свинца породами. Осаждение свинца в породах зоны аэрации выражается величинами 0,02–0,38 мг/100 г, сорбция 0,28–0,83 мг/100 г.

В загрязненных водоносных горизонтах качественный состав миграционных форм свинца видоизменяется. Геохимическую значимость приобретают  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{PbSO}_4^0$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и комплексы его с органическими лигандами. Общее содержание свинца в загрязненных подземных водах составляет 0,006–36,0 мг/л и контролируется процессами осаждения–растворения, сорбции, конвективной диффузии. Сорбция водоносны-

ми породами достигает 0,36–15,00 мг/100 г, осаждение в пласте 0,04–0,86 мг/100 г. Техногенные твердые фазы свинца обычно представлены его гидроокисью различной степени окристаллизованности, основными хлоридами и сульфатами, англезитом (см. главу IV). Как и для марганца, для свинца характерны гетерогенные реакции обмена с участием карбонатных пород:



**Медь.** Источниками поступления техногенной меди в биотехносферу являются промышленные и бытовые отходы, а также медьсодержащие пестициды. Эмиссия меди в атмосферу в настоящее время достигла 0,05 млн. т/год.

В атмосферу медь поступает с пылью металлургических заводов и карьеров открытых разработок руд черных и цветных металлов, а также с пылегазовыбросами производства серной кислоты и удобрений, обогащения руд цветных металлов. Металлургические заводы и карьеры ежедневно выбрасывают в воздух с пылью 380–450 и 200–350 кг меди соответственно [339а]. Как видно из табл. 9, основное количество меди (до 98%) входит в состав аэрозолей. Они представлены частицами халькозина, ковеллина, халькопирита, борнита, тенорита. Кроме того, определенная часть меди находится в сорбированном состоянии на частицах глинистых минералов. По данным табл. 51, осаждение меди из аэрозолей на территории индустриально-урбанизированных регионов оценивается в 2–98 мг/м<sup>2</sup>, сельскохозяйственных регионов 1,3–32,4 мг/м<sup>2</sup>. Необходимо особо отметить, что в последних аэрозольная форма включает как стабильные аэрозоли индустриального генезиса, так и частицы медьсодержащих пестицидов и их метаболитов. Переход меди в жидкие атмосферные осадки происходит в процессе окисления и выщелачивания ее из твердых частиц. Концентрация меди в атмосферных осадках составляет 0,001–0,112 мг/л (данные автора, табл. 51, материалы [73, 97]).

Заметные количества меди привносятся с атмосферными осадками, загрязненными продуктами выщелачивания пиритных огарков, металлургических шлаков, хвостов рудообогачения и отвалов пустых пород в районах добычи медных, медно-молибденовых, никелевых, вольфрамовых руд. В инфильтратах из хвостов обогащения отвалов пустых пород медь является продуктом химического и биохимического выветривания халькопирита, халькозина, ковеллина. На свалки бытовых отходов ежегодно выбрасывается до 1,5 тыс. т меди (без учета металлолома) [19а]. Она постепенно вымывается атмосферными осадками.

Основное количество меди привносится в гидrolитосферу сточными водами горно-обогатительной, металлургической, химической, металлообрабатывающей, машино- и приборостроительной, электротехнической и кожевенной промышленности. В жидкую фазу пульпы рудообогатительных комбинатов медь переходит из перерабатываемых руд. В наибольшей степени это отмечается при обогащении медных, медно-молибденовых, никелевых, свинцово-цинковых, вольфрамовых и ванадиевых руд. Из медно-никелевых и свинцово-цинковых концентратов медь теряется со сточными водами в процессе производства меди, свинца, никеля. Жидкие

отходы металлообрабатывающих, машино- и приборостроительных, электротехнических предприятий содержат медь промывных вод и гальванических ванн, если применяется меднение изделий. Медь характерна для сточных вод комбинатов химического волокна. При производстве штапеля и медно-аммиачного шелка в качестве реагента используется  $\text{CuSO}_4$ . В жидкие отходы производства серной кислоты и удобрений медь переходит из минерального сырья. Сточные воды кожевенной промышленности содержат медь, которую в виде  $\text{CuSO}_4$  применяют для выделки кож.

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках медь преимущественно находится в виде комплексов с органическими лигандами,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{CuCO}_3^0$ ,  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{CuF}^+$ . При их инфильтрации через зону аэрации происходит частичное осаждение и сорбция меди породами. Натурные наблюдения показывают, что накопление меди в зоне аэрации в результате процессов осаждения находится на уровне 0,017–1,570 мг/100 г. Содержание сорбированной меди достигает 0,029–0,183 мг/100 г.

В загрязненных подземных водах состав миграционных форм меди меняется. В зависимости от концентрации активных органических лигандов и pH вод геохимическую значимость имеют медьорганические комплексы, катионы  $\text{CuOH}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , электронейтральные молекулы  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{CuCO}_3^0$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ , а также  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ . В природно-техногенных рассолах наблюдаются комплексы  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2^0$ . Аналитическая концентрация меди варьирует в пределах 0,008–1,737 мг/л. Она обусловливается процессами осаждения–растворения, хемосорбции, гетерогенными реакциями обмена и конвективной диффузией. Техногенные осадки, образующиеся в загрязненных водоносных пластах, обычно представлены ее основными хлоридами и сульфатами, аморфной гидроокисью и  $\text{CuCO}_3$ . Содержание осажженной меди в водоносных породах составляет 0,03–1,3 мг/100 г, сорбированной 0,02–0,47 мг/100 г.

**Цинк.** Источником техногенного цинка в биотехносфере являются промышленные и бытовые отходы, цинксодержащие пестициды. В атмосферу цинк поступает с пылью карьеров открытых разработок рудных месторождений, пылегазовыбросами металлургии, серноокислотного производства и теплоэнергетики, с пылью хвостов рудообогатительных комбинатов. Ежегодная эмиссия цинка в атмосферу равна примерно 0,3 млн. т. Наибольший выброс цинка характерен для карьеров (3–5 кг/сут) и металлургических предприятий (56–353 кг/сут) в виде частиц рудных минералов (сфалерита, вюрцита, цинкита и т.д.), окиси и сульфида цинка [339a]. В отдельных странах цинк поступает в атмосферу с газовой выбросами транспорта в виде твердых частиц хлоридов, бромидов, сульфатов, фосфатов, так как он входит в состав применяемых антидетонаторов моторных топлив [159, 283, 308].

Основная часть цинксодержащей пыли осаждается в радиусе 10 км. Миграция цинка в атмосфере происходит главным образом в виде аэрозолей – 97–99% (табл. 9). Поступление цинка из аэрозолей на территории индустриально-урбанизированных регионов оценивается в 8–481 мг/м<sup>2</sup> (см. табл. 51), причем среднегодовой уровень в 2,5–3,5 раза больше, чем для свинца. В сельскохозяйственных регионах цинк оседает из стабильных аэрозолей промышленно-урбанизированного генезиса и метабо-

литов цинксодержащих пестицидов, которые, как правило, быстро подвергаются фотохимической деструкции. Ежегодное поступление цинка из атмосферы здесь равно 3—390 мг/м<sup>2</sup> (см. табл. 51). Содержание меди в жидких атмосферных осадках контролируется процессами гидролиза и выщелачивания твердых частиц аэрозолей. Оно изменяется в пределах 0,005—0,101 мг/л.

Обогащение цинком атмосферных осадков наблюдается при их инфильтрации через толщи металлургических шлаков, пиритного огарка, отвалов пустых пород в районах добычи сульфидных руд цветных металлов. Переход его в жидкую фазу происходит в результате химического и биохимического окисления перечисленных выше сульфидных минералов цинка и последующего его выщелачивания. Дополнительным источником цинка служат бытовые отходы. Ежегодно на городские свалки поступает свыше 2 тыс. т цинка [19а], который с атмосферными осадками переносится в зону аэрации и грунтовые воды.

Существенно большая часть цинка привносится в гидролитосферу со стоками горно-обогатительной, металлургической, химической, нефтеперерабатывающей, машино- и приборостроительной, электротехнической промышленности. В сточные воды рудообогатения и цветной металлургии цинк переходит из соответствующих руд и концентратов. В наибольшей степени это наблюдается при обогащении свинцово-цинковых, медных, медно-молибденовых, железных, вольфрамовых, никелевых, оловянных руд, а также при выплавке меди, свинца и никеля и производстве титановой губки. Кроме того, в процессе флотации цинковых руд жидкая фаза пульпы частично обогащается ZnSO<sub>4</sub>, применяемым в качестве депрессора.

В химической промышленности по содержанию цинка в сточных водах выделяются предприятия, производящие серную кислоту и минеральные удобрения, комбинаты химических волокон. В производстве серной кислоты и удобрений теряется цинк минерального сырья. В технологии целлофана и вискозы в качестве реагента применяется сернистый цинк. В органическом синтезе и нефтепереработке используется хлористый цинк, причем в первом случае как катализатор, во втором как обезвоживатель. На машино- и приборостроительных, электротехнических предприятиях сточные воды содержат цинк гальванических ванн, если технологией предусматривается цинкование деталей и изделий.

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках цинк находится в виде Zn<sup>2+</sup>, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, ZnCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, ZnF<sup>+</sup>, ZnS<sup>0</sup>, ZnCN<sup>+</sup>, ZnSCN<sup>+</sup> и комплексов с органическими лигандами. В процессе их инфильтрации через зону аэрации происходит осаждение и сорбция цинка породами. Количество осажденного цинка изменяется в пределах 0,05—0,39 мг/100 г. Сорбция породами составляет 0,08—0,27 мг/100 г.

В загрязненных подземных водах цинк преимущественно мигрирует в составе комплексов с органическими лигандами (в том числе многоатомными фенолами, аминами, анионами карбоновых и оксикарбоновых кислот), ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, ZnCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Его суммарная концентрация, равная 0,007—14,6 мг/л, обуславливается процессами осаждения—растворения, соосаждения, хемосорбции, гетерогенного обмена с катионами карбонатных пород, конвективной диффузией. Цинксодержащие техно-

генные осадки главным образом представлены основными хлоридами, слабоокристаллизованной гидроокисью и  $ZnCO_3$ .

**Никель.** Основным источником техногенного никеля в биотехносфере являются промышленные отходы. В атмосфере никель присутствует в виде твердых частиц пыли металлургических предприятий, карьеров открытых рудных разработок и хвостов сухих пляжей хвостохранилищ в районах обогащения медно-никелевых, железных, марганцевых и урановых руд. С пылью металлургических предприятий и карьеров в воздух выбрасывается 120–300 кг/сут никеля [339a]. Теплоэнергетика ежегодно поставляет в атмосферу до 16 тыс. т никеля. Если в качестве антидетонатора моторных топлив применяется тетракарбонил никеля, то он содержится в газовой выхлопной трубе транспорта. Среднегодовое поступление никеля из атмосферы на земную поверхность в индустриально-урбанизированных районах достигло  $35 \text{ мг/м}^2$ . В сельскохозяйственных регионах оно на порядок меньше и соответствует осаждению стабильных аэрозолей (см. табл. 51). Поскольку никель преимущественно находится в аэрозольной форме [121, 122], концентрация его в атмосферных осадках лимитируется процессами выщелачивания и десорбции. Она варьирует в пределах  $0,0006\text{--}0,073 \text{ мг/л}$ .

Атмосферные осадки выщелачивают никель из пиритных огарков, хвостов рудообогащения и отвалов пустых пород при разработке сульфидных руд цветных металлов. Содержащиеся в хвостах и отвалах пентландит и меллерит окисляются химически и биохимически, продуцируя до  $0,4 \text{ кг/м}^2$  водорастворимого никеля.

Основная часть никеля поступает в гидролитосферу из сточных вод горно-обогатительной, металлургической, химической, машино- и приборостроительной, электротехнической промышленности. Жидкая фаза пульпы горно-обогатительных предприятий содержит никель исходного сырья, когда перерабатываются медно-никелевые, железные, марганцевые и урановые руды. При электроплавке никеля источником его в жидких отходах являются концентраты никелевых руд. В сточные воды производства серной кислоты никель поступает из минерального сырья. В общезаводской сток машино- и приборостроительных, электротехнических предприятий никель поступает из сточных вод гальванических цехов, если проводится никелирование изделий. Тогда в качестве электролита гальванических ванн применяют растворы  $NiSO_4$  или  $(NH_4)_2[NiSO_4]_2$ . К изложенному следует добавить, что источником загрязнения подземных вод в районах угледобычи являются дренажные воды. В среднем они содержат до  $0,32 \text{ мг/л}$  никеля при максимальной его концентрации  $9,55 \text{ мг/л}$  [87a].

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках никель находится в виде  $Ni^{2+}$ ,  $NiOH^+$ ,  $Ni(OH)_2^0$ ,  $NiSO_4^0$ ,  $NiS^0$ ,  $NiCO_3^0$ ,  $NiF^+$ ,  $Ni(CN)_4^{2-}$  и комплексов с органическими лигандами. При их инфильтрации через зону аэрации часть никеля осаждается в виде гидроокиси и сорбируется породами. Количество осажденного никеля соответствует  $0,01\text{--}0,38 \text{ мг/100 г}$ , сорбированного  $0,018\text{--}0,326 \text{ мг/100 г}$ .

В загрязненных подземных водах геохимическую значимость имеют комплексы никеля с органическими лигандами, а также  $NiSO_4^0$ ,  $NiCO_3^0$ ,  $NiOH^+$ ,  $NiCl^+$ ,  $Ni^{2+}$ . Общее содержание никеля в загрязненных подземных

водах контролируется главным образом процессами осаждения—растворения, хемосорбции и конвективной диффузии. Оно составляет 0,003—0,118 мг/л. В загрязненных водоносных пластах осажженный никель составляет 0,03—0,456, а сорбированный 0,05—0,613 мг/100 г. Никельсодержащие техногенные осадки, выпадающие в загрязненных водоносных пластах, представлены гидроокисью, карбонатом, сульфидом никеля.

**Кадмий и кобальт.** Рассматриваемые химические элементы поступают в биотехносферу из промышленных и бытовых отходов. Годовая эмиссия в атмосферу составляет 6 и 8 тыс. т соответственно. Они характерны для пылегазовыбросов черной и цветной металлургии, рудообогатительных предприятий, теплоэнергетики и мусоросжигающих заводов. В газовой выбросах последних источником их являются пластмассы, кожа и резина, которые составляют 1—11% массы бытовых отходов (см. главу VII).

Как видно из табл. 9, 64—97% кадмия и кобальта мигрируют в атмосфере в аэрозольной форме. В аэрозолях они находятся преимущественно в виде окислов и гринокита, а также в сорбированном состоянии на частицах глинистых минералов. Выпадение кадмия и кобальта с аэрозолями в пределах индустриально-урбанизированных территорий оценивается в 0,2—9 мг/м<sup>2</sup> (см. табл. 51, а также [122]). Концентрация в атмосферных осадках варьирует в пределах 0,0004—0,0027 и 0,0003—0,0036 мг/л соответственно.

Обогащение атмосферных осадков кадмием и кобальтом наблюдается при выщелачивании ими отвалов пустых пород в районах добычи железных, марганцевых, медно-никелевых и свинцово-цинковых руд, хвостов их обогащения, бытовых отходов. В водорастворимую форму эти элементы переходят в результате биоокисления тионовыми бактериями их сульфидов.

Поступление кадмия и кобальта в гидролитосферу происходит со сточными водами горно-обогатительной, машино- и приборостроительной, теплоэнергетической, угледобывающей промышленности. В пульпу обогачительных комбинатов они переходят из обогащаемых руд. Предприятия машино- и приборостроительной, а также электротехнической промышленности сбрасывают кадмий в составе стоков гальванических цехов, осуществляющих кадмирование изделий. Присутствие кобальта характерно для дренажных вод угледобычи. Согласно данным [87а], средняя концентрация кобальта в шахтных водах угольных месторождений СССР составляет 0,3 мг/л при максимальном его содержании 6,61 мг/л.

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках в зависимости от кислотно-щелочных условий кадмий и кобальт присутствуют в виде  $M^{2+}$ ,  $MOH^+$ ,  $M(OH)_2^0$ ,  $MS^0$ ,  $MSO_4^0$ ,  $MF^+$ ,  $MCO_3^0$  ( $M = Cd, Co$ ) и комплексов с органическими лигандами. При их инфильтрации через зону аэрации отмечается активная сорбция породами. В загрязненных подземных водах они преимущественно находятся в составе комплексов с органическими лигандами,  $MSO_4^0$ ,  $MCO_3^0$ ,  $MOH^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $MS^0$ . Аналитические концентрации кадмия и кобальта в загрязненных подземных водах контролируются процессами осаждения—растворения, хемосорбции и конвективной диффузии. Твердые фазы, как правило, представлены их гидроокисями, сульфидами, карбонатами, гуматами.

**Ртуть.** Источником техногенной ртути в биотехносфере являются про-

мышленные и бытовые отходы. Присутствие ее в атмосфере характерно для районов сосредоточения предприятий, производящих ртуть пирометаллургическим способом, хлор, каустическую соду электролизом рассола NaCl на ртутном катоде, пластмассы, ацетальдегид, синтетическую уксусную кислоту и другие соединения органического синтеза. Кроме того, ртуть содержится в пылегазовых выбросах теплоэнергетики. Эмиссия ртути в атмосферу достигла 0,8 тыс. т при концентрации в дождевых осадках 0,00015–0,00066 мг/л [121].

Согласно [19а, 262а], ртуть является компонентом твердых бытовых отходов и полужидких отстоев бытовых сточных вод. Ежегодный выброс ртути с твердыми бытовыми отходами достигает 0,13 т. Содержание ее в отстое жидких бытовых отходов колеблется в пределах 0,45–2,5 кг/т (в расчете на сухое вещество). В бытовых отходах в среднем до 6% ртути находится в виде метилртути и 94% в виде разного рода неорганических соединений. Из бытовых отходов ртуть вымывается атмосферными осадками.

В гидролитосферу ртуть также поступает со сточными водами перечисленных выше производств, с жидкой фазой пульпы рудообогатительных комбинатов. Окисление отдельных минералов ртути в хвостах происходит химически кислородом воздуха и атмосферных осадков, так как ртуть является ингибитором биохимических процессов.

В сточных водах и загрязненных атмосферных осадках ртуть находится в виде  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{HgSO}_4^0$ ,  $\text{HgS}^0$ ,  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2^0$  и комплексов с органическими лигандами. В загрязненных подземных водах она мигрирует практически в тех же формах, но количественный их состав существенно меняется в зависимости от химического типа вод и физико-химических условий миграции. Аналитическая концентрация ртути в водах контролируется процессами гидролиза, сорбции и конвективной диффузии. Осаждение ее в основном происходит в виде  $\text{HgO}$ .

\* \* \*

Итак, из изложенного выше следует, что миграции гидрогенических элементов в биотехносфере усложняются. Разнообразны источники, пути, условия и формы поступления техногенных соединений. Сложны и многообразны процессы их трансформации, концентрирования содержащихся в них элементов в породах и техногенных осадках. Рассмотренные материалы показывают, что в эпоху техногенеза "человек всюду увеличивает количество атомов, выходящих из старинных циклов, — геохимических "вечных циклов". Он усугубляет нарушение этих процессов, вводит туда новые, расстраивает старые" [34, с. 216]. Техногенез породил качественно новое явление в истории химических элементов: он разомкнул миграционные потоки в пределах отдельных геосфер, создавая единый техногенный поток, связывающий воедино все геосферы в биотехносфере.

Если раньше творцом новейшей истории химических элементов человек выступал стихийно, то на современном этапе эволюции биотехносферы он стремится прогнозировать и целенаправленно управлять ею. Первым шагом в этом направлении стал многосредный мониторинг, выдвинутый мировой наукой в целях решения проблемы оптимизации взаимоотношений человека и окружающей среды.

## ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КАК ЧАСТЬ КОМПЛЕКСНОГО МОНИТОРИНГА БИОТЕХНОСФЕРЫ

Выше отмечалось, что быстрые темпы роста загрязнения окружающей среды в 1970-х годах вызвали серьезные опасения мирового сообщества. В 1972 г. на Стокгольмской конференции ООН по окружающей среде было принято предложение о создании глобальной системы мониторинга окружающей среды (ГСМОС) как составной части международной программы "Наблюдения за планетой". В 1974 г. на межправительственном совещании в г. Найроби (Кения) под эгидой ЮНЕП были разработаны рекомендации по определению принципов и целей ГСМОС, критериям приоритетности и приоритетным показателям состояния окружающей среды. Дальнейшее обоснование ГСМОС проводилось в рамках проекта № 14 программы ЮНЕСКО "Человек и биосфера", который возглавляет Всемирная метеорологическая организация. В 1976 г. в развитие указанного проекта был образован Координационный центр стран — членов СЭВ "Глобальная система мониторинга окружающей среды". Таким образом, уже в 1970-х годах была разработана основа мониторинга биотехносферы и начата ее реализация. Однако в ее создании гидрогеологи не принимали должного участия. Поэтому глобальный мониторинг подземных вод не нашел должного отражения в многосреднем мониторинге.

Концепция мониторинга в начале 1970-х годов первоначально развивалась в его дословном понимании как "слежение" за изменением соответствующих (в том числе и гидрохимических) показателей состояния окружающей среды. Однако это понимание к концу 1970-х годов претерпело существенное изменение. В одной из теоретических статей Ю.А. Израэля [85], обобщающей представления ученых мира о глобальном мониторинге 1970-х годов, отмечается, что "под мониторингом понимается целенаправленная программа наблюдений состояния природной среды ... Мониторинг... включает наблюдения, оценку и прогноз антропогенных изменений, выявление источников воздействий и прогноз антропогенных изменений, выявление источников и причин этих изменений" [85, с. 54].

В связи с ростом загрязнения подземных вод идеи мониторинга привлекли внимание гидрогеологов, которые вначале приняли их без значительной трансформации. Проблемы гидрогеологического мониторинга обсуждались в последние годы на многих Всесоюзных и Международных конференциях и симпозиумах.

В 1983 г. в целях дальнейшего развития проблемы гидрогеологического мониторинга был создан специальный журнал "Ground water monitoring review", на страницах которого обсуждаются вопросы обоснования мониторинга в районах развития различных отраслей промышленности. Значимость проблемы подчеркивалась в пленарных докладах министра геологии СССР Е.А. Козловского и академика Е.М. Сергеева на XXVII Международном геологическом конгрессе, состоявшемся в августе 1984 г. в г. Москве.

Анализ публикаций по проблемам мониторинга в мировой научной печати свидетельствует о том, что в настоящее время мы имеем дело с так называемым научно-отраслевым мониторингом, который реализует цели и задачи, поставленные определенными отраслями науки. Последние изучают отдельные составляющие окружающей среды. Поэтому существует климатический, гидрологический, гидрогеологический, экологический мониторинг, литомониторинг и т.д. вне связи друг с другом. Однако, как следует из материалов главы I, в современный период биотехносферы как зародыша ноосферы В.И. Вернадского решение проблемы оптимизации взаимоотношений человека и окружающей среды возможно лишь на уровне мониторинга биотехносферы, одной из элементарных ячеек которой является экосистема, где центральное место занимает человек. Основным направлением мониторинга биотехносферы является оптимизация условий функционирования экосистем в целях повышения эффективности экономики как мирового хозяйства в целом, так и отдельно взятой страны, а в конечном счете в целях улучшения условий развития человеческого общества. Отличительной чертой мониторинга биотехносферы является комплексность. Она не может быть достигнута без использования системного подхода в эколого-геологических (в том числе эколого-гидрогеологических) исследованиях.

Из изложенных выше материалов следует, что биотехносфера, по существу, является сложной мультисистемой. К числу составляющих ее систем относятся атмосфера, поверхностная и подземная гидросферы, литосфера, которые являются внешней или внутренней средой для отдельных экосистем. Отсюда следует, что мониторинг биотехносферы складывается из мониторинга *взаимосвязанных систем* (рис. 58). Поэтому развитие всех видов биотехносферного мониторинга должно быть направлено на взаимное проникновение. Третьей особенностью мониторинга биотехносферы является подчиненность экологическому мониторингу остальных его видов, что обуславливается указанной выше направленностью в достижении цели.

В системе биотехносферного мониторинга особое место занимает гидролитомониторинг, который многими исследователями трактуется лишь с позиций инженерной геологии [177, 180]. Однако по своей физической сущности мониторинг литосферы не может быть отделен от педологического и гидрогеологического мониторинга, поскольку почва и подземные воды взаимосвязаны с породами литосферы. Поэтому мы определяем гидролитомониторинг как систему повторяющихся, заранее запланированных наблюдений за изменением приоритетных показателей состояния почв, пород и подземных вод, оценки и прогноза этих изменений во времени и пространстве и направленного управления ими. Отсюда самоорганизующая комплексность гидролитомониторинга состоит в единстве трех его видов — педологического, инженерно-геологического и гидрогеологического (см. рис. 58).

В связи с ростом темпов сокращения запасов кондиционных (качественных) и в первую очередь пресных подземных вод в результате инженерно-хозяйственной деятельности человека в последнее десятилетие как никогда возросла значимость гидрогеологического мониторинга. Рост водопотребления на 20–25% каждые 10 лет [27] при увеличении сброса

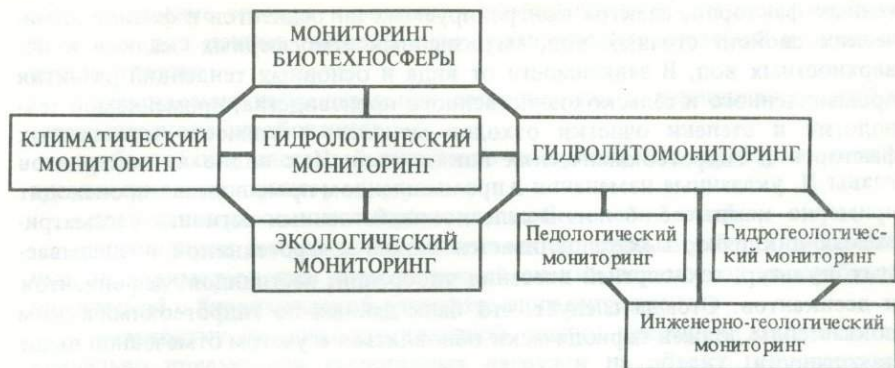


Рис. 58. Схема комплексного мониторинга биотехносферы

сточных вод, когда в ряде развитых стран оно по величине приближается к объему возобновляемых водных ресурсов, ставит воду в один ряд с важными энергетическими и сырьевыми ресурсами Земли. Как отмечалось ранее, сокращение запасов качественных подземных вод происходит как в результате интенсивного водоотбора (нарушение гидродинамических условий), так и их загрязнения (нарушение геохимических обстановок). Поэтому гидрогеологический мониторинг распадается на два взаимосвязанных класса — гидродинамический и гидрогеохимический мониторинг.

*Под гидрогеохимическим мониторингом следует понимать систему повторяющихся, заранее запланированных гидрогеохимических наблюдений за динамикой образования и развития техногенных гидрогеохимических аномалий, оценки и прогноза изменений гидрогеохимических обстановок в пределах гидрогеологических структур или их элементов и направленного управления ими.* Таким образом, основная цель гидрогеохимического мониторинга — сохранение, улучшение и стабилизация качества подземных вод для обеспечения оптимальных условий функционирования экосистем и повышения эффективности природно-хозяйственного комплекса каждой страны и мира в целом. Каковы основные задачи гидрогеохимического мониторинга как составной части гидролитомониторинга и мониторинга биотехносферы? Они формулируются следующим образом.

1. Создание перманентного банка данных по приоритетным гидрогеохимическим показателям.
2. Оценка уровня предельно допустимых и предельно приемлемых техногенных нагрузок на природные гидрогеохимические обстановки.
3. Изучение закономерностей формирования техногенных гидрогеохимических аномалий в системе вода—порода—техногенные осадки.
4. Создание базы гидрогеохимических данных (моделей) по гидрогеологическим структурам и их элементам.
5. Направленное управление химическим составом подземных вод с эколого-экономических позиций.

Создание перманентного банка данных по приоритетным гидрогеохимическим показателям диктуется изменением приоритетности техно-

генных факторов, спектра контролируемых ингредиентов и физико-химических свойств сточных вод, загрязненных атмосферных осадков и поверхностных вод. В зависимости от вида и основных тенденций развития промышленного и сельскохозяйственного производства, применяемой технологии и степени очистки отходов меняется значимость техногенных факторов и гидрогеохимических показателей. Как видно из материалов главы II, указанные изменения в промышленном производстве происходят примерно каждые 5–6 лет. В сельскохозяйственных регионах рассматриваемая цикличность обуславливается видом и агротехникой возделываемых культур, технологией внесения удобрений, пестицидов, дефолиантов и десикантов. Отсюда следует, что банк данных по гидрогеохимическим показателям должен периодически обновляться с учетом отмеченной выше цикличности.

Задача оценки уровня предельно допустимой и предельно приемлемой техногенных нагрузок на природные гидрогеохимические обстановки возникла в связи с ростом техногенного давления на гидrolитосферу, когда в ряде регионов отмечаются отрицательные необратимые последствия (см. главу I). Такие последствия приводят к существенным нарушениям экологического равновесия. В связи с этим главным критерием подобной оценки является оптимальность функционирования экосистем.

Изучение закономерностей формирования техногенных гидрогеохимических аномалий относится к числу задач перманентного типа вследствие разнообразия природно-техногенных систем, меняющейся приоритетности факторов их формирования и контролируемых гидрогеохимических показателей. При этом следует учесть, что прогресс науки неразрывно связан с созданием новых видов ксенобиотиков, поведение которых в рассматриваемых системах трудно предсказать.

Создание имитационных моделей гидрогеологических структур и (или) их элементов является насущной задачей современности. Конечная их цель состоит в перманентном прогнозировании изменений гидрогеохимических условий и соотнесении этих изменений с установленным уровнем предельно допустимых и предельно приемлемых техногенных нагрузок. Следовательно, указанные модели должны быть постоянно действующими моделями, включающими блок управления, т.е. с обратной связью. Таким образом возможно решение пятой задачи гидрогеохимического мониторинга — направленного управления химическим составом подземных вод. Однако такое управление возможно лишь с учетом данных всех остальных видов мониторинга биотехносферы и прежде всего экологического мониторинга, отражающего тенденции социально-экономического развития.

Гидрогеохимический мониторинг включает:

- выделение объекта мониторинга;
- обоснование естественной защищенности от загрязнения объекта мониторинга;
- оценку возможности образования техногенного водоносного горизонта как потенциального объекта мониторинга;
- выявление и классификацию источников и факторов формирования техногенных гидрогеохимических аномалий;
- выделение основных физико-химических и биохимических показателей, подлежащих контролю;

- выделение спектра химических компонентов, образующих наиболее типичные для данных условий гидрогеохимические аномалии и подлежащих контролю;
- обоснование наблюдательной сети скважин и периодичности гидрогеохимического опробования;
- обоснование системы контрольно-измерительных приборов, используемых при мониторинге;
- проведение режимных гидрогеохимических наблюдений;
- обоснование и проведение опытно-миграционных работ и лабораторных экспериментов для количественной оценки параметров массообмена, химической и биохимической трансформации ингредиентов;
- разработку системы комплексной оценки предельно допустимой и предельно приемлемой техногенных нагрузок на объект гидрогеохимического мониторинга с эколого-гидрогеологических позиций;
- разработку постоянно действующих моделей поискового и нормативного прогнозирования;
- разработку блока управления с учетом эколого-экономических показателей.

Рассмотренные выше показатели образуют общую матрицу гидрогеохимического мониторинга, содержательный объем которой зависит от иерархического уровня мониторинга. Согласно материалам глав I и II, следует выделять гидрогеохимический мониторинг глобального, регионального и локального уровня. Последние различаются прежде всего по объектам мониторинга, сопряженным с определенными природными, природно-техногенными и техногенными экосистемами или их комплексами, а также по мощности техногенных источников возмущения природных гидрогеохимических обстановок.

Объектом гидрогеохимического мониторинга глобального уровня является комплекс гидрогеологических структур, приуроченных к крупным тектоническим структурам континента и сопряженных с ними комплексами экосистем, например артезианские области древних и молодых платформ, гидрогеологические массивы и адмассивы складчатых областей. К объектам мониторинга регионального уровня относятся отдельные артезианские суббассейны, водоносные горизонты и комплексы. При локальном уровне гидрогеохимического мониторинга его объектами становятся отдельные участки водоносных горизонтов и комплексов. В качестве различных по мощности техногенных источников возмущения природных гидрогеохимических обстановок являются промышленное и сельскохозяйственное производство, современная урбанизация.

Как видно из материалов глав II, VI–VIII, к мощным техногенным источникам глобально-регионального уровня относятся горно- и нефтегазодобывающая, нефтехимическая, химическая, металлургическая промышленность в сочетании с современной урбанизацией, сельское хозяйство при ведении интенсивного земледелия. Техногенные источники регионально-локального уровня представлены химической, металлургической, энергетической промышленностью локального уровня – машиностроительной, металлообрабатывающей, пищевой промышленностью, промышленным животноводством и птицеводством.

Оценка естественной защищенности объектов гидрогеохимического

мониторинга любого уровня является первой стадией его реализации. Она служит основой для уточнения значимости отдельных природных факторов формирования техногенных гидрогеохимических аномалий, оценки зоны аэрации как аккумулятора загрязняющих компонентов и потенциального источника вторичного загрязнения подземных вод, для оптимизации сети наблюдательных скважин и отдельных репрезентативных полигонов.

Оценка возможности образования водоносного горизонта как объекта мониторинга обычно проводится для промышленно-урбанизированных зон (см. главу VII) и для сельскохозяйственных регионов в условиях строительства и эксплуатации крупных водохранилищ и оросительных систем. Воды таких горизонтов в подавляющем большинстве отличаются высокой агрессивностью к материалам оснований и фундаментов инженерных сооружений. Поэтому режимные наблюдения по техногенным водоносным горизонтам занимают особое место в системе гидрогеохимического мониторинга.

Выявление и классификация приоритетных источников и факторов формирования техногенных гидрогеохимических аномалий имеют важное значение для обоснования всех последующих ступеней гидрогеохимического мониторинга. Они проводятся на основе анализа региональных и локальных режимообразующих факторов, данных климатического и гидрогеологического мониторинга, детального обследования промышленной и селитебных, сельскохозяйственных зон, перспективного плана экономического развития региона. При этом необходимо обратить особое внимание на следующие показатели: 1) пространственное соотношение источников загрязнения, периодичность их функционирования и уровень возмущающего действия; 2) оценка значимости отдельных климатических факторов, определяющих пространственное положение техногенных гидрогеохимических аномалий воздушных мигрантов с использованием для этого данных климатического мониторинга; 3) техногенные изменения интенсивности и площадей питания отдельных водоносных горизонтов и комплексов; 4) динамика водоотбора как фактор, контролирующей размеры зоны аэрации и скорости потока подземных вод в пределах депрессионных воронок; 5) природная и техногенная фильтрационная неоднородность водоносных пород и региональных водоупоров. В случае возможного образования техногенного водоносного горизонта в числе факторов формирования обязательно учитываются солевой и литолого-петрографический состав пород зоны аэрации.

Выделение контролируемых физико-химических и биохимических показателей гидрогеохимической обстановки и спектра приоритетных ингредиентов проводится по данным климатического, гидрологического и педологического мониторинга, химического состава атмосферных осадков, загрязненных продуктами выщелачивания твердых отходов, отвалов пустых пород; сточных вод в накопителях или закачиваемых с целью захоронения, поддержания внутрипластового давления при разработке месторождений нефти и газа; технологических растворов, закачиваемых в продуктивные пласты при использовании геотехнических способов добычи полезных ископаемых и откачиваемых после взаимодействия с породами. Кроме того, учитывается состав и свойства подземных вод и пород

тех горизонтов и комплексов, которые попадают в сферу влияния дренажа. Необходимо принять во внимание химический состав подземных вод горизонтов и комплексов в зонах ожидаемого разрушения региональных водоупоров.

Одно из основных мест в системе гидрогеохимического мониторинга занимает обоснование сети режимных наблюдений, объемов и периодичности гидрогеохимического опробования. Заложению наблюдательных скважин должно предшествовать послойное опробование разведочных скважин.

На основании полученных геолого-гидрогеологических и гидрогеохимических разрезов, карт, характеризующих гидродинамические обстановки, уточняется местоположение сети наблюдательных скважин, особенно образующих главные гидрогеологические профили, глубина их заложения с ориентацией на наиболее проницаемые водоносные слои как основные пути миграции ингредиентов. Как показывает многолетний опыт натуральных наблюдений, необходимо учитывать пространственное соотношение источников загрязнения подземных вод, техногенные изменения (существующие или потенциальные) площадей питания водоносных горизонтов и их интенсивность. Расстояния между скважинами определяются главным образом площадным соотношением источников загрязнения и сферы влияния водозаборов, дренажных сооружений, истинной скоростью потока загрязненных подземных вод. Что же касается объемов и периодичности гидрогеохимического опробования, то следует отметить, что они обуславливаются числом приоритетных физико-химических и биохимических параметров и ингредиентов, особенностями функционирования источников загрязнения во времени, скоростью миграции приоритетных загрязнителей.

Как следует из материалов предыдущих глав, значительная часть приоритетных ингредиентов представляет собой метастабильные соединения с низкими ПДК. В связи с этим в системе гидрогеохимического мониторинга большое внимание уделяется обоснованию системы контрольно-измерительных приборов. Изменчивость во времени физико-химических и биохимических параметров и неустойчивость ряда ингредиентов предъявляют требования к их определению непосредственно у скважин. Это означает необходимость применения автономных приборов и соответствующих экспресс-методов, характеризующихся достаточной чувствительностью и приемлемой погрешностью измерений. Кроме того, сложный многокомпонентный состав ингредиентов требует применения и стационарных приборов и методов с высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и достаточно низкой погрешностью измерений. В процессе гидрогеохимического опробования особое внимание должно быть уделено соблюдению правил отбора, консервации, транспортировки и хранения газовых проб и проб загрязненных подземных вод на специфические микрокомпоненты, такие, как органические соединения, тяжелые металлы, компоненты азотной группы и т.д. Соблюдение установленных правил позволяет избежать искажений результатов вследствие активизации физико-химических и биохимических процессов.

Важное место в системе гидрогеохимического мониторинга занимают опытно-миграционные работы и лабораторные эксперименты в целях опре-

деления параметров миграции ингредиентов. Их обоснование в зависимости от литологического состава пород и гидродинамических условий изучаемого пласта дано в ряде известных работ В.А. Мироненко (см., например, [141a]). Здесь же лишь отметим, что при выполнении лабораторных исследований большое внимание необходимо уделить вопросам максимального учета условий, химической природы и форм миграции ингредиентов, особенно из числа специфических микрокомпонентов; изменений параметров массообмена во времени и пространстве в результате техногенных изменений температуры, давления, состава и свойств водовмещающих пород и загрязненных подземных вод.

На заключительных этапах гидрогеохимического мониторинга проводится комплексная оценка изменения гидрогеохимической обстановки под воздействием приоритетных техногенных факторов и прогнозирование ее дальнейшего преобразования. Комплексная оценка включает: 1) установление основных тенденций изменений температуры, геостатического и гидростатического давлений, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, газового состава вод, концентраций приоритетных ингредиентов, ионно-солевого комплекса пород; 2) выявление особенностей формирования техногенных гидрогеохимических аномалий; 3) выделение в плане и разрезе зон наибольших изменений природной гидрогеохимической обстановки и геохимических барьеров миграции ингредиентов; 4) сопоставление данных режимных наблюдений с показателями предельно допустимой и предельно приемлемой техногенной нагрузки на объект мониторинга. Результаты этих обобщений в сочетании с данными опытно-миграционных работ и лабораторных экспериментов позволяют обосновать физическую, а затем и постоянно действующую математическую модель (ПДМ) миграции ингредиентов и прогнозировать формирование техногенных гидрогеохимических аномалий. Важной составной частью ПДМ является блок управления. Главной его задачей предусматривается выработка стратегии управления объектом мониторинга и ее осуществление. Таким образом, здесь идет речь о выработке и реализации *эколого-гидрогеологической стратегии управления*. При этом должны учитываться следующие главные свойства экосистем [232]:

- 1) избирательность взаимосвязи отдельных составляющих экосистем;
- 2) неоднородность экологических событий во времени и пространстве;
- 3) возможность резкого изменения в поведении многих экосистем, что не относится к числу противоестественных явлений;
- 4) динамическая изменчивость экосистем, способность их к самоконтролю и саморегулированию.

При разработке стратегии управления гидрогеологи, может быть, впервые должны будут обратить внимание на следующие важные моменты:

- 1) улучшение качества подземных вод с экологических позиций не всегда достигается с ликвидацией источников возмущения природных гидрогеохимических условий;
- 2) техногенные изменения гидрогеологических условий в одном регионе могут вызвать сильные экологические последствия в отдаленном регионе;
- 3) экологические последствия техногенных изменений гидрогеологических условий могут возникать и развиваться спустя определенный промежуток времени;

4) выбор гидрогеологических параметров слежения должен координироваться с экологическими показателями.

Выработка эколого-гидрогеологической стратегии управления невозможна без создания системы индикаторов воздействия на экосистемы, отражающих изменения гидрогеологических (в том числе и гидрогеохимических) условий. В настоящее время можно выделить следующие взаимосвязанные группы таких индикаторов: 1) экологические; 2) ресурсно-сырьевые; 3) ресурсно-энергетические; 4) социально-экономические. Обоснование набора индикаторов имеет также большое значение для адаптивного анализа эколого-гидрогеологических стратегий и выбора приемлемой альтернативы.

Важной составной частью блока управления объектом мониторинга является экологическая экспертиза проектов, планов, схем, мероприятий на общегосударственном, региональном и локальном уровнях. Она опирается на экологическую экспертизу следующих направлений:

- экспертизу технологических процессов, применяемых и выпускаемых изделий и веществ, импортируемых товаров и технологий;
- экспертизу открытий, изобретений и рационализаторских предложений;
- экспертизу разрабатываемых стандартов.

Экологическая экспертиза общегосударственного уровня соответствует экспертизе проектов государственных планов экономического и социального развития. Региональный уровень характеризует экспертизу проектов планов и (или) территориальных комплексных схем развития отдельных крупных регионов. Локальный уровень включает экспертизу проектов инженерно-хозяйственных мероприятий местного значения, начиная от проектов планировки и застройки и кончая проектами строительства и эксплуатации отдельных предприятий, защитных сооружений, средств контроля за их работой.

Современная экологическая экспертиза проектов должна включать:

- выделение компонентов природной среды, претерпевающих техногенные нагрузки или даже перегрузки;
- выбор приоритетных индикаторов техногенного воздействия;
- выбор спектра индексов качества окружающей среды по каждому ее компоненту;
- обоснование функциональных связей между техногенными воздействиями и индексами качества окружающей среды;
- обоснование количественных показателей индексов качества;
- выбор методов оценки и прогнозирования техногенных изменений окружающей среды по каждому ее компоненту;
- оценка состояния и прогнозирование развития;
- сравнительный анализ результатов экспертизы по различным вариантам проекта и выбор альтернативного решения.

Экологическая экспертиза позволяет достичь сбалансированности в достижении экономических и экологических целей, снизить уровень техногенных воздействий и значительно сократить затраты на охрану окружающей среды уже на стадии проектирования. В связи с этим важное народнохозяйственное значение приобретают разработка научно-теоретических и

методологических основ экологической экспертизы, ее стандартной базы и государственных правовых актов, возводящих ее в ранг закона.

Как отмечалось выше, исследования в области гидрогеологического мониторинга и его реализация находятся практически в начальной стадии. Рассмотренные материалы показывают, что разработка его теории невозможна без развития эколого-гидрогеологического направления в современной гидрогеологии. Оно ставит решение проблемы охраны подземных вод от загрязнения и истощения и их использования на качественно новый уровень — управления водными ресурсами на строго научной основе комплексного подхода. Современное состояние окружающей среды и результаты глобального эколого-экономического моделирования настоятельно диктуют необходимость объединения усилий ученых разных областей наук в деле разработки и осуществления комплексной системы мониторинга биотехносферы. Это один из эффективных путей оптимизации взаимоотношений человека и окружающей среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей книге впервые даны теоретические основы нового научного направления в гидрогеологии — гидрогеохимии техногенеза. Оно изучает историю гидролитосферы в период позднего плейстоцена—голоцена, характеризующийся возрастанием значимости антропогенного фактора в геологической истории Земли. Фундамент указанного направления заложен учением В.И. Вернадского о биосфере и ее переходе в качественно новое состояние — ноосферу — под влиянием роста научного знания, коренным образом преобразующего социальный труд человечества; теорией геохимии техногенеза А.Е. Ферсмана и основополагающими исследованиями советских гидрогеологов (В.А. Сулина, А.М. Овчинникова, Е.В. Посохова, Е.А. Баскова) по истории природных подземных вод начиная с известной монографии В.И. Вернадского "История природных вод".

Естественным следствием роста значимости науки и превращения ее в производительную силу общества стало развитие техногенеза, существенно ускоряющего эволюцию гидролитосферы. Современная зона техногенеза имеет мощность в среднем до 7,5 км. В ее пределах интенсивность техногенных преобразований сопоставима с интенсивностью таких мощных природных геологических процессов, как осадконакопление в фанерозое (2,29 млрд. т/год [184]), годовой подземный сток водных масс из зоны интенсивного водообмена (2397,24 км<sup>3</sup>/год [80]) и вынос с ними растворенных соединений (1302,51 млн. т/год [80]). Беря за основу показатели перечисленных природных процессов, можно сказать, что зона техногенеза континентальной гидролитосферы в настоящее время отличается следующими особенностями.

Перемещение и переотложение пустых пород в верхней части гидролитосферы, поступление в нее твердых и полужидких отходов промышленного и сельскохозяйственного производства, строительного-коммунальных отходов, удобрений и пестицидов соответственно в 8,1 и 3,2 раза превышают интенсивность осадконакопления в фанерозое. Отбор подземных вод и поступление сточных (а также и природных вод в процессе разработки нефтегазовых месторождений) вод находится на уровне 14% от величины подземного стока (каждый). Изъятие растворенных веществ составляет 180%, а их поступление со сточными и закачиваемыми природными водами 290% от величины подземного химического стока из зоны интенсивного водообмена. По нашим прогнозам к 2000 г. интенсивность рассмотренных техногенных процессов увеличится в 2–2,5 раза.

Рост техногенного воздействия на гидролитосферу приводит к метаморфизации подземных вод, сопровождающейся изменениями гидрохимической зональности, состава и свойств пород зоны аэрации и водонос-

ных горизонтов. При этом большую роль играет жизнедеятельность техногенных микробиоценозов. В настоящее время наиболее полно можно проследить закономерности техногенной метаморфизации подземных вод I подзоны, в несколько меньшей степени — II подзоны техногенеза. Поэтому наряду с дальнейшим накоплением эмпирического материала по отмеченным подзонам необходимы детальные гидрогеохимические исследования III и IV подзон. Кроме того, усиленное освоение шельфа Мирового океана выдвигает задачу изучения техногенных изменений океанической гидrolитосферы, где наши познания практически равны нулю. Составной частью исследований по гидрогеохимии техногенеза должно стать физическое и математическое моделирование физико-химических и биохимических процессов с целью создания банка данных по их параметрам как функции ионной силы, рН, Eh вод, концентрации ингредиента, температуры и пластового давления; наличия и содержания стимуляторов и ингибиторов приоритетных процессов, литолого-петрографического состава пород.

Дальнейшее развитие гидрогеохимии техногенеза неразрывно связано с углублением теории гидрогеохимического мониторинга как составной части многоуровневого мониторинга биотехносферы. Разработка систем моделей поискового и нормативного прогнозирования с учетом циклических изменений приоритетности ингредиентов, физико-химических и биохимических процессов техногенной метаморфизации подземных вод позволит перейти к осуществлению перманентных гидрогеохимических прогнозов. При этом особую практическую значимость приобретает разработка теории целенаправленного управления природно-техногенными гидрогеохимическими системами с заранее заданными эколого-экономическими показателями.

Практическая направленность гидрогеохимии техногенеза несомненна. Она дает прямой выход к решению важнейшей проблемы современности — оптимизации взаимоотношений природы и мирового сообщества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Айруни А.А. Охрана окружающей среды при подземной добыче угля. М.: ЦНИЭИуголь, 1979. 77 с.
2. Александровская Е.И., Вахрушин Н.А. Оценка влияния противогололедных солей на химический состав почвенно-грунтовых вод // Вестн. МГУ. Сер. 5, География. 1982. № 1. С. 57–59.
3. Амиралин К.А., Жилка В.А., Фоменко К.И. Влияние открытой разработки хромитовых месторождений на инженерно-геологические и гидрогеологические условия и мероприятия по охране геологической среды // Влияние горнодобывающей промышленности на геологическую среду. Пермь, 1981. С. 30–31.
- 3а. Андерсен Р.К., Хазипов Р.Х. Охрана окружающей среды от загрязнения нефтью и промысловыми сточными водами. М.: ВНИИОЭНГ, 1978. 78 с.
4. Анцлов В.Е. Формирование и прогноз режима грунтовых вод на застраиваемых территориях. М.: Недра, 1984. 161 с.
5. Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.Н. Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 1979. Т. 19, № 5. С. 723–737.
6. Антипин Ю.В., Пешкин О.В. Изучение сульфатного равновесия в хлоркальциевых водах при различных давлениях // Изв. вузов. Нефть и газ. 1983. № 7. С. 28–31.
7. Антоненко Л.К. На завершающем этапе пятилетки // Горн. журн. 1985. № 1. С. 1–7.
8. Араб-Оглы Э. Демографические процессы и социальные проблемы XX века // МЭиМО. 1981. № 11. С. 43–59.
9. Арбиев К.К. Состояние и развитие рудной базы цветной металлургии СССР // Горн. журн. 1985. № 3. С. 1–7.
10. Арипов С.А. Исследование миграции хлорорганических пестицидов в покровных отложениях: (К оценке защищенности грунтовых вод от сельскохозяйственного загрязнения): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Ташкент, 1981. 24 с.
11. Артюшин А.М., Державин Л.И. Краткий справочник по удобрениям. М.: Колос, 1984. 208 с.
12. Ахундов А.Р., Колесникова С.Г., Кулиев К.Г. К вопросу рациональной разработки залежей нефти I горизоннта продуктивной толщи месторождения Кюровдаг при водном воздействии // Изв. вузов. Нефть и газ. 1982. № 4. С. 13–16.
13. Баас-Бекинг Л.Г.М., Каплан А.Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных вод // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 11–84.
14. Бабалян Г.А., Тумасян А.Б., Пантелеев В.Г. и др. Применение карбонизированной воды для увеличения нефтеотдачи. М.: Недра. 1976. 143 с.
15. Байнхауэр Х., Шмакке Э. Мир в 2000 году: Свод международных прогнозов. М.: Прогресс, 1973. 240 с.
16. Бакиров А.А., Табасаранский З.А., Бордовская М.В., Мальцева А.К. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Недра, 1982. 286 с.
17. Балацкий О.Ф., Мельник Л.Г., Яковлев А.Ф. Экономика и качество окружающей среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1980, 680 с.
18. Балинг В., Бан А., Долешал Ш. и др. Применение углекислого газа в добыче нефти. М.: Недра, 1977. 240 с.
19. Баранов Н.Н., Михайлов Н.Н. Справочник по экономике химизации

- сельского хозяйства. М.: Колос, 1967. 215 с.
- 19а. *Башарская И.Л., Ефимова Р.И., Невшижская Н.И.* Геохимическая оценка бытовых отходов как загрязнителя окружающей среды и источника вторичного сырья // Геохимические методы оценки скрытого орудения. М.: ИМГРЭ, 1981. С. 22–27.
  20. *Башлык С.М., Загибайло Г.Т.* Буреный скважин. М.: Недра, 1983. 447 с.
  21. *Бедусенко М.И., Цыгуткин С.Г., Шандыбин В.Е.* Определение параметров сорбции севина суглинистыми породами для прогнозирования качества дренажных вод // Формирование и контроль качества поверхностных вод. Киев: Наук. думка, 1976. Вып. 3. С. 101–106.
  22. *Безлюдный Н.Н., Денисова Т.Н., Ковтун В.М.* и др. Баланс азота удобрений в дерново-подзолистых почвах Белорусской ССР // Агрехимия, 1984. № 5. С. 3–8.
  23. *Безуглая Э.Ю., Завадская Е.К.* Распределение концентраций примесей в городском воздухе // Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха. Л.: Гидрометеиздат, 1975. С. 87–96.
  24. *Беляев С.С., Лауринавичус К.С., Образцова А.А.* и др. Микробиологические процессы в призабойной зоне нагнетательных скважин нефтяных месторождений // Микробиология. 1982. Т. 51, вып. 6. С. 997–1001.
  25. *Бердичевская М.В.* Влияние длительного заводнения нефтяной залежи на развитие биоценоза и активность пластовой микрофлоры // Там же. Вып. 1. С. 146–151.
  26. *Бердичевская М.В.* Влияние длительного заводнения нефтяной залежи на видовой состав и активность углеводородокисляющей микрофлоры // Там же. Вып. 4. С. 678–683.
  27. *Березнер А.С.* Основы современного подхода к проблеме использования и охраны водных ресурсов // Взаимодействие общества и природы как глобальная проблема современности. М.: Наука, 1981. С. 208–212.
  28. *Борзилов В.А., Малахов С.Г., Осадчий А.И.* и др. Атмосферный перенос ДДТ // Миграция и превращения пестицидов в окружающей среде. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 10–15.
  29. *Вагин С.Б.* Процессы соленакопления в нефтегазоводоносных комплексах при эксплуатации залежей углеводородов // Формирование подземных вод как основа гидрогеологических прогнозов. М.: Наука, 1982. Т. 2. С. 208–210.
  30. *Валышко М.Г., Поливанова А.И., Гричук Д.В.* и др. Заводнение нефтяных месторождений – опасная возможность отложения солей в пласте и нефтепромысловом оборудовании // Там же. С. 194–199.
  31. *Ван дер Варден Б.Л.* Математическая статистика. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 434 с.
  32. *Ванькова Н.Н., Кашковский Г.Н., Лебедянская З.П.* Охрана окружающей среды в районах развития горнорудных работ // Проблемы развития водного хозяйства СССР. М.: Наука, 1981. С. 217–228.
  33. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. Л.: Госиздат, 1927. 368 с.
  - 33а. *Вернадский В.И.* Водное равновесие земной коры и химические элементы // Природа. 1933. № 89. С. 22–27.
  34. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. М.; Л.: Горгеонефтеиздат, 1934. 380 с.
  35. *Вернадский В.И.* Проблемы биогеохимии. II. О коренном материально-энергетическом отличии живых и косных естественных тел биосферы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1939. 34 с.
  36. *Вернадский В.И.* Размышления натуралиста: Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1977. 191 с.
  37. *Вернадский В.И., Личков Б.Л.* Переписка В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым, 1918–1939 гг. М.: Наука, 1979. 271 с.
  38. *Виноградов С.А.* Горнорудная промышленность черной металлургии на новом этапе технического перевооружения // Горн. журн. 1984. № 1. С. 1–7.
  39. *Виноградов С.А.* Пятьдесят лет разработке бокситовых месторождений Северного Урала // Там же. № 2. С. 5–10.
  40. *Волков В.Н.* Геология и охрана ресурсов ископаемых углей. Л.: Недра, 1985. 216 с.
  41. *Врба Я., Йиржеле В., Балек Я.* Эко-

- логические последствия влияния техногенных факторов на качество подземных вод // Тр. 27-го Международ. геол. конгр. С-16. Гидрогеология. М.: Наука, 1984. С. 93-104.
42. Гаев А.Я. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности. Л.: Недра, 1981. 167 с.
  43. Газизов М.С., Костенко В.И. Изменение геологической среды на предприятиях угольной промышленности // Проблемы инженерной геологии в связи с промышленно-гражданским строительством и разработкой месторождений полезных ископаемых. Свердловск, 1984. Т. 2. С. 59-62.
  44. Газовые и газоконденсатные месторождения. М.: Недра, 1984. 275 с.
  45. Галиулин Р.В., Соколов М.С., Паченский Я.А., Рыжая М.А. Действие некоторых экофакторов на разложение в почве пропанида, линурола и продукта их трансформации 3,4-дихлоранилина // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1978. № 5. С. 683-699.
  46. Галиулин Р.В., Соколов М.С., Сухопаров В.П., Золотарев Б.Н. Разложение линурола, монолинурола и их производных в различных типах почв в зависимости от температурных условий // Агрохимия. 1979. № 6. С. 109-116.
  47. Гапонюк Э.И. Факторы, определяющие остаточное содержание пестицидов в почве // Тр. Ин-та экспериментальной микробиологии. Л.: Гидрометеиздат, 1977. С. 88-102.
  48. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 168 с.
  49. Геолого-экономический анализ развития рудной сырьевой базы за рубежом. М.: Недра, 1983. 200 с.
  50. Геологический словарь. М.: Недра, 1978. Т. 1. 486 с.; Т. 2. 456 с.
  51. Глобальные проблемы в 2000 году и роль науки в их решении. М.: ВИНТИ, 1978. 24 с.
  52. Гоговлева Л.А., Гоговлев Е.Л. Микробиологическая деградация пестицидов // Успехи микробиологии. 1980. Т. 15. С. 137-180.
  53. Гоговлева Л.А., Филькенштейн З.И. Условия микробной деградации пестицидов // Агрохимия. 1984. № 3. С. 105-119.
  54. Головачева Р.С. Аэробные термофильные хемолитотрофные бактерии, участвующие в круговороте серы // Успехи микробиологии. 1984. Т. 19. С. 166-202.
  55. Гольдберг В.М., Маринов Н.А. Захоронение промышленных стоков в глубокие водоносные горизонты // Гидрогеологические исследования за рубежом. М.: Недра, 1982. С. 207-218.
  56. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984. 262 с.
  57. Горлатов С.Н., Беляев С.С. Аэробная микрофлора нефтяного месторождения и способность ее к деструкции нефти // Микробиология. 1984. Т. 53, вып. 5. С. 843-849.
  58. Грабовников В.А., Рубейкин В.З., Самсонова Л.М., Самсонов Б.Г. Формирование и строение ореола рассеяния вещества в подземных водах. М.: Недра, 1977. 137 с.
  59. Григорашенко Г.И., Зайцев Ю.В., Кукин В.В. и др. Применение полимеров в добыче нефти. М.: Недра, 1978. 213 с.
  60. Грингмут В., Куртчабах К., Роос Г., Штрайбель Г. Формирование окружающей среды и экономика природных ресурсов: Пер. с нем. М.: Прогресс, 1982. 382 с.
  61. Громов Б.В., Зайцев В.А., Ласкорин Б.Н. и др. Безотходное промышленное производство: Организация безотходных производств. М.: ВИНТИ, 1983. 212 с.
  62. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1975. 535 с.
  63. Гуревич Д.А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. М.: Химия, 1980. 158 с.
  64. Гуревич И.Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. М.: Химия, 1972. Ч. 1. 360 с.
  65. Даубер К. Объемы и технология добычи каменного угля в Австралии // Глюкауф. 1985. № 23. С. 24-30.
  66. Демпси П. Новый рекорд глубоководного бурения компании "Шелл оффшор" // Нефть, газ и нефтехимия. 1984. № 7. С. 16.
  67. Дмитриева Т.П. Основные геологи-

- ческие особенности больших глубин, подлежащих учету при оценке нефтегазоносности недр // Закономерности размещения и критерии прогноза глубоких и сверхглубоких залежей нефти и газа. Л.: ВНИГРИ, 1982. С. 76–97.
68. Дзекцер Е.С., Гавишина З.П. Условия подтопления грунтовыми водами застраиваемых территорий. М.: Стройиздат, 1982. 116 с.
69. Добровольский Е.В., Лялько В.И. Некоторые особенности механизмов метасоматического замещения минералов // Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М.: ВИМС, 1978. С. 56–68.
70. Добровольский Е.В., Лялько В.И., Рыженко Б.Н. Современное состояние исследований по кинетике и механизмам гидрогеохимических процессов // Моделирование гидрогеохимических процессов и научные основы гидрогеохимических прогнозов. М.: Наука, 1985. С. 18–22.
71. Донцов М.Б., Драч Ю.А., Мельник К.К. Баланс азота сточных вод комплексов по откорму крупного рогатого скота в системе почва–растение на черноземах лесостепной и степной зон УССР // Агротехника. 1984. № 5. С. 49–53.
72. Дуденков С.В., Зайцев В.А., Пекелис Г.Л., Шубов Л.Я. Рациональное использование твердых бытовых отходов. М.: ВНИТИ, 1984. 190 с.
73. Еллатевский П.В. Химический состав снеговых вод и его изменение техногенными факторами // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1977. С. 48–56.
74. Егорова И.Н. Гидрогеологическая оценка и прогнозирование изменений геологической среды в районах разработки месторождений нефти и газа // Комплексные оценка и прогноз техногенных изменений геологической среды. М.: Наука, 1985. С. 59–65.
- 74а. Емельянов В.К. Методы оценки и прогноза изменений геологической среды при поисках, разведке и разработке нефтяных месторождений: (На примере Куйбышевского Поволжья) // Охрана геологической среды от отрицательного воздействия предприятий горнодобывающего профиля. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 70–71.
75. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. шк., 1976. 540 с.
76. Ермаков В.И., Скоробогатов В.А. Образование углеводородных газов в угленосных и субугленосных формациях. М.: Недра, 1984. 205 с.
77. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981. 184 с.
78. Запасы углей стран мира. М.: Недра, 1983. 167 с.
79. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Недра, 1982. 184 с.
80. Зекцер И.С., Джамалов Р.Г., Мехетели А.В. Подземный водообмен суши и моря. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 207 с.
81. Ибрагимов А.С., Карпизина Г.И. К вопросу о самоочищении загрязненных подземных вод // Методы изучения и прогноза загрязнения и истощения подземных вод. Ташкент: САИГИМС, 1983. С. 20–26.
82. Ибрагимов Г.З., Хисамутдинов Н.И. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. М.: Недра, 1983. 312 с.
83. Иванов М.В., Беляев С.С., Лауринавичус К.С. и др. Распространение и геохимическая деятельность микроорганизмов в заводняемом нефтяном месторождении // Микробиология. 1982. Т. 51, вып. 2. С. 336–341.
84. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
85. Израэль Ю.А. Глобальная система наблюдений: Прогноз и оценка изменений состояния окружающей среды: Основы мониторинга // Метеорология и гидрология. 1979. № 7. С. 54–67.
86. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 206 с.
87. Инструкция по изучению токсичных компонентов при разведке угольных и сланцевых месторождений. М., 1982. 84 с.
- 87а. Иовчев Р.И., Бинкова Л.И., Павленко Г.К. и др. Современное состояние проблемы комплексного использования подземных вод месторождений полезных ископаемых // Проблемы гидрогеохимии и промышленные рассолы. Минск: Наука и техника, 1983. С. 86–95.

88. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
89. *Каволоняте И.А.* Вымывание гербицидов инфильтрационной водой // Экологические последствия применения агрохимикатов (пестицидов). Пушино: НЦБИ АН СССР, 1979. С. 123–137.
90. Кадастр зарубежных стран, обладающих природными ресурсами нефти и газа. М.: Наука, 1983. Т. 1. 335 с. Т. 2. 319 с.
91. *Казарян В.В., Емельянов Г.И., Антонов В.А.* Оценка динамики ореолов засоления вод по данным электро-разведки // Регион., развед. и промысл. геофизика. 1977. № 7. С. 13–15.
92. *Капченко Л.Н.* Гидрогеологические особенности существования нефти и газа на больших глубинах // Закономерности размещения и критерии прогноза глубоких и сверхглубоких залежей нефти и газа. Л.: ВНИГРИ, 1982. С. 133–144.
93. *Каравайко Г.И., Халезов Б.Д., Абакумов В.В.* и др. Распространение и активность микроорганизмов при выщелачивании цветных металлов на Николаевском месторождении // Микробиология, 1984. Т. 53, вып. 2. С. 329–335.
94. *Кароль И.Л.* Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1972. 365 с.
95. *Карцев А.А.* Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1977. 279 с.
96. *Карцев А.А., Гаттенбергер Ю.П.* Проблемы охраны экологической среды при разработке нефтяных и газовых месторождений // Проблемы инженерной геологии в связи с промышленно-гражданским строительством и разработкой месторождений полезных ископаемых. Свердловск, 1984. Т. 3. С. 25–28.
97. *Качур А.Н.* Некоторые особенности химического состава атмосферных осадков в связи с техногенезом // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1977. С. 28–47.
98. *Квасников Е.И., Ключникова Т.М.* Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. Киев: Наук. думка, 1982. 132 с.
99. *Кидин В.В., Смирнов П.М., Торшин С.П.* Влияние свойств дерново-подзолистой почвы на величину газообразных потерь азота // Агрохимия. 1984. № 4. С. 3–11.
100. *Кирпаль Г.Р.* Прогноз и поиски месторождений бокситов. М.: Недра, 1980. 271 с.
101. *Класен В.И.* Обогащение руд (химического сырья). М.: Недра, 1979. 240 с.
- 102–103. *Клер В.Р.* Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. М.: Недра, 1979. 272 с.
104. *Клименко И.А., Медведев Ст.А., Медведев С.А., Терентьева М.В.* Современное состояние освоения гидроминеральных ресурсов в качестве сырьевого источника редких элементов в СССР и за рубежом: Обзор. М.: ВИЭМС, 1983. 37 с.
105. *Кныр Л.Л., Соколов М.С., Трубин А.И., Шунова В.В.* Сорбция пропанида и 3,4-дихлоранилина лугово-черноземной почвой и монтмориллонитом // Механизм действия гербицидов и синтетических регуляторов роста и их судьба в биосфере. М.: Наука, 1975. Ч. 2. С. 73–81.
106. *Кныр Л.Л.* Исследование сорбции ксенобиотиков почвенными сорбентами // Методы и проблемы эко-токсикологического моделирования и прогнозирования. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1979. С. 123–137.
107. *Копнянцев А.А., Ярцева-Попова Е.Н.* Оседание поверхности земли в связи с осушением водоносных горизонтов // Гидрогеология и инженерная геология М.: ВИЭМС, 1983. Вып. 6. 49 с.
108. *Корневский С.М.* Комплекс полезных ископаемых галогенных формаций. М.: Недра, 1973. 299 с.
109. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 115 с.
110. *Коряков С.Г.* Результаты разведки глубоких залежей нефти и газа и геологические условия их залегания в США // Закономерности размещения и критерии прогноза глубоких и сверхглубоких залежей нефти и газа. Л.: ВНИГРИ, 1982. С. 40–51.
111. *Коротков А.И., Шемякин В.Н., Цывян М.В.* Исследование процессов самоочищения подземных вод в Станцевском горнопромышленном районе // Гидрогеологические проблемы охраны подземных вод. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. С. 64–70.

112. *Коротков А.И., Сальман А.Ф.* К гидрогеохимии ультращелочных вод // Зап. ЛГИ. 1985, Т. 103. С. 96–102.
113. *Корценштейн В.Н.* Нарушение равновесия природных флюидальных систем при разработке газовых и газоконденсатных месторождений. М.: Недра, 1980. 224 с.
114. *Корценштейн В.Н.* Растворенные газы подземной гидросферы Земли. М.: Недра, 1984. 229 с.
115. *Крамаренко Л.Е.* Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. М.: Недра, 1983. 181 с.
116. *Красавин А.П.* Перспективы экологизации угольного производства и охрана водных ресурсов // Вопросы охраны водных ресурсов в угольной промышленности. Пермь: ВНИИОСуголь, 1983. С. 77–81.
117. *Краткий справочник по геохимии.* М.: Недра, 1977. 184 с.
118. *Кросби Д.* Перенос и превращения пестицидов в атмосфере // Миграция и превращения пестицидов в окружающей среде. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 5–10.
119. *Кудяров В.Н., Башкин В.Н., Кудярова А.Ю., Бочкарев А.Н.* Экологические проблемы применения удобрений. М.: Наука, 1984. 213 с.
120. *Куглер У.* Разработки на большой глубине на примере шахты "Остерфельд" // Глюкауф. 1985. № 4. С. 19–24.
121. *Кулматов Р.А., Каримов И.И., Кист А.А.* и др. Нейтронно-активационная оценка элементного состава городских аэрозолей // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, вып. 11. С. 2160–2165.
122. *Кулматов Р.А., Абдуллаев Б., Кист А.А.* и др. Содержание и формы нахождения тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках // Геохимия. 1983. № 10. С. 1447–1452.
123. *Кулиненко О.Р., Барна Т.В.* Ассоциации "малых" элементов в палеозойских углях Украины // Тр. 27-го Междунар. геол. конгр. С. 13–16. Тез. докл. М.: Наука, 1984. Т. 7. С. 185–187.
124. *Кучер Р.В., Дзюмедзей Н.В., Хмельницкая Д.Л.* Комплексное влияние поверхностно-активных веществ на процесс микробиологического окисления углеводов // Микробиология. 1981. Т. 50, вып. 6. С. 1105–1107.
125. *Кушель К.Х.* Проблемы добычи каменного угля на глубине 1200–1500 м. // Глюкауф. 1984. № 4. С. 3–12.
126. *Левченко В.А.* Нефтегазоносные акватории капиталистических и развивающихся стран. М.: ВИЭМС, 1983. 64 с.
- 126 а. *Лисичкин С.М.* Очерки по истории развития отечественной нефтяной промышленности: (Дореволюционный период). М.; Л.: Гостоптехиздат, 1954. 403 с.
127. *Лукашев В.К., Лесковец Г.В., Самойлюкович К.М.* О некоторых результатах исследований микроэлементного состава снеговых вод // Материалы техногенно-геохимического изучения ландшафтов Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1981. С. 109–112.
128. *Лутошкин Г.С.* Сбор и подготовка нефти, газа и воды. М.: Недра, 1977. 192 с.
129. *Львович М.И.* Мировые водные ресурсы и их будущее. М.: Мысль, 1974. 448 с.
130. *Майер-Бодэ Г.* Гербициды и их остатки: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 560 с.
131. *Манихин В.И.* Влияние давления на равновесие в системах минералов мирабилит–тенардит и гипс–ангидрит: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новочеркасск, 1967. 24 с.
132. *Марш Г.П.* Человек и природа, или о влиянии человека на изменение физико-географических условий природы: Пер. с англ. СПб., 1866. 587 с.
133. *Маршан Ж.* Калийная промышленность в 1982–1984 гг. // Глюкауф. 1985. № 6. С. 16–19.
134. *Массо В.Я.* Динамика химического состава коровьего навоза при различных технологиях его использования // Агрохимия. 1979. № 5. С. 90–98.
135. *Мелешкин М.Т., Степанов В.Н.* Промышленные отходы и окружающая среда. Киев: Наук. думка, 1980. 179 с.
136. *Методы охраны подземных вод от загрязнения и истощения.* М.: Недра, 1985. 320 с.
137. *Миграция химических элементов в*

- подземных водах СССР. М.: Наука, 1974. 239 с.
138. *Микайла В.В., Палтанавичус Ю.П.* Санитарно-гигиеническое состояние подземных вод в карстовом районе Литовской ССР // Методы исследований загрязнения подземных вод Прибалтики. Вильнюс: ЛитНИГРИ, 1981. С. 81–83.
  139. *Миклишанский А.З., Павлоцкая Ф.И., Савельев Б.В., Яковлев Ю.В.* Содержание и формы нахождения микроэлементов в приземном слое воздуха и атмосферных осадках // Геохимия. 1977. № 11. С. 1673–1682.
  140. *Милашин А.П., Панаев В.А.* Тектоника и нефтегазоносность дна Мирового океана. М.: Недра, 1985. 231 с.
  141. Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л.: Гидрометеоиздат, 1974. 638 с.
  - 141а. *Мироненко В.А., Румынин В.Г.* Опыттно-миграционные работы в водоносных пластах. М.: Недра, 1986. 238 с.
  142. *Миронов Е.А.* Закачка сточных вод нефтяных месторождений в продуктивные и поглощающие горизонты. М.: Недра, 1976. 169 с.
  143. *Миронов К.В.* Справочник геолога-угольщика. М.: Недра, 1982. 311 с.
  144. *Митчел А., Гарсон М.* Глобальная тектоническая позиция минеральных месторождений: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 496 с.
  145. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. М.: Химия, 1976. 328 с.
  146. *Назаров А.Д.* Основные гидрогеохимические черты техногенных процессов при разработке нефтяных месторождений Западной Сибири // Геохимия техногенеза. Иркутск: Иркут. ун-т, 1985. Т. 2. С. 147–152.
  147. *Назина Т.Н.* Анаэробная микрофлора терригенных нефтяных пластов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М.: 1980. 25 с.
  148. *Назина Т.Н., Розанова Е.П.* Экологические условия распространения метанообразующих бактерий в нефтяных пластах Апшерона // Микробиология. 1980. Т. 49, вып. 1. С. 123–129.
  149. *Назина Т.Н.* Образование молекулярного водорода под воздействием пластовой микрофлоры на нефть // Там же. 1981. Т. 50, вып. 1. С. 163–166.
  150. *Назина Т.Н.* Сообщества метанообразующих бактерий из нефтяных пластов Апшерона // Там же. 1984. Т. 53, вып. 1. С. 149–155.
  151. *Наркевич И.П., Печковский В.В.* Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1984. 239 с.
  152. Народное хозяйство СССР 1922–1972. М.: Статистика, 1972. 847 с.
  153. *Науомов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
  154. *Ненахова В.Ф.* Мышьяк в углях СССР // Тр. 27-го Междунар. геол. конгр.: С. 13–16: Тез. докл., М.: Наука, 1984. Т. 7. С. 202–204.
  155. Нефтегазовая промышленность зарубежных стран (1938–1978). М.: Недра, 1981. 233 с.
  156. Нефтегазоносные провинции СССР. М.: Недра, 1983. 328 с.
  157. Нефти и газы месторождений зарубежных стран. М.: Недра, 1977. 327 с.
  - 157а. *Нусрух В.Т.* Энергетическая ситуация в Канаде с особым учетом угольной промышленности // Глюкауф. 1986. № 14. С. 43–52.
  158. *Образцова А.Я., Ратнер Е.Н., Белляев С.С., Иванов М.В.* Тонкое строение метанообразующих бактерий, выделенных из нефтяного месторождения // Микробиология. 1984. Т. 53, вып. 5. С. 463–465.
  159. *Орнатский Н.П.* Охрана окружающей среды при строительстве и эксплуатации автомобильных дорог. М.: ВИНТИ, 1980. 104 с. (Итоги науки и техники. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов).
  160. Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986–1990 годы и на период до 2000 года. М.: Политиздат, 1986. 95 с.
  161. Основы гидрогеологии: Общая гидрогеология / Под ред. Е.В. Пиннекера. Новосибирск: Наука, 1980. 231 с.
  162. Основы гидрогеологии: Гидрогеохимия / Под ред. С.Л. Шварцева. Новосибирск: Наука, 1982. 286 с.
  163. Основы гидрогеологии: Гидрогео-

- динамика / Под ред. И.С. Зекцера. Новосибирск: Наука, 1983. 241 с.
164. Осушение горных разработок и охрана окружающей среды. М.: Изд-во МГУ, 1985. 86 с.
  165. *Пачес Т.* Геохимия питьевых подземных вод: Образование и моделирование химического состава // Тр. 27-го Междунар. геол. конгр. С-16. Гидрогеология. М.: Наука, 1984. С. 129-144.
  166. *Пенчев П., Великов Б.* Экспериментальные исследования одномерной миграции тяжелых металлов в песках средней крупности // Изв. вузов. Геология и разведка. 1982. № 2. С. 110-116.
  167. *Перваго В.А.* Условия формирования и геолого-экономическая оценка промышленных типов месторождений цветных металлов. М.: Недра, 1975. 212 с.
  168. *Перельман А.И.* Геохимия биосферы и ноосферы // Биогеохимические циклы в биосфере. М.: Наука, 1976. С. 86-98.
  169. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
  170. *Петербургский А.В.* Круговорот и баланс питательных веществ в земледелии. М.: Наука, 1979. 168 с.
  171. *Петербургский А.В.* Минеральный азот в почвах юга // Сельское хозяйство за рубежом. 1984. № 1. С. 15-16.
  172. *Пешалов Ю.А.* Бурение нефтяных и газовых скважин. М.: Недра, 1980. 334 с.
  - 172а. *Пиннекер Е.В.* Подземная гидросфера. Новосибирск.: Наука, 1984. 159 с.
  173. *Питьева К.Е.* Гидрогеохимические аспекты охраны геологической среды. М.: Наука, 1984. 221 с.
  174. *Плотников Н.И., Карцев А.А.* Управление техногенными гидрогеологическими процессами как основа охраны экосистем // Тр. 27-го Междунар. геол. конгр. С-16. Гидрогеология. М.: Наука, 1984. С. 113-118.
  - 174а. Пособие по химическому закреплению грунтов инъекцией в промышленном и гражданском строительстве (к СНиП 3.02.01-83). М.: Стройиздат, 1986. 128 с.
  175. *Посохов Е.В.* Общая гидрогеохимия. М.: Недра, 1975. 208 с.
  176. *Потлов Г.Г., Самойлова Н.Н.* Техногенные изменения водного баланса и защита грунтовых вод на площадках элеваторов // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека. Новосибирск: Наука, 1984. С. 167-174.
  177. Проблемы инженерной геологии в связи с промышленно-гражданским строительством и разработкой месторождений полезных ископаемых. Свердловск, 1984. Т. 1. 341 с.; Т. 2. 260 с.; Т. 3. 219 с.
  178. Промышленные типы месторождений неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1985. 286 с.
  179. *Раабен В.Ф.* Размещение нефти и газа в регионах мира. М.: Наука, 1978. 144 с.
  180. Режимные инженерно-геологические и гидрогеологические наблюдения в городах. М.: Наука, 1983. 160 с.
  181. Ресурсы нефти и газа и перспективы их освоения. М.: Недра, 1983. 224 с.
  182. *Ровинский Ф.Я., Афанасьев М.И., Вульс Н.К.* Фоновое содержание хлорорганических соединений и 3,4-бензпирена в природных средах // Мониторинг фоновое загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. Вып. 1. С. 36-55.
  183. *Розанова Е.П., Назина Т.Н., Кулик Е.С., Сомов Ю.П.* Микробиологическое образование метана из гексадекана // Микробиология. 1985. Т. 54, вып. 4. С. 555-559.
  184. *Ронов А.Б.* Осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1980. 80 с.
  185. *Роткин С.М., Алексеенко Е.Я.* Результаты гидрогеологических исследований солевых вод // Гидрогеология и охрана недр при разработке соляных месторождений. Л.: Гидрометеоиздат, 1976. С. 39-44.
  186. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. М.: Химия, 1977. 392 с.
  187. *Самойленко В.Г., Алимухамедова К.А., Арипов С.А.* К оценке сорбируемости пестицидов мелкоземистыми грунтами // Вопросы гидрогеологии ноосферы. Ташкент: САИГИМС, 1979. Вып. 4. С. 3-13.
  188. *Самойленко В.Г.* Гидрогеологические основы охраны подземных вод от сельскохозяйственного загрязнения: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Ташкент: ПО "Узбекгидрогеология", 1982. 43 с.
  189. *Сапрыкина М.П.* Влияние город-

- ских свалок на качество грунтовых вод // Проблемы охраны подземных вод. Киев: Наук. думка, 1977. Вып. 8. С. 37–40.
190. *Селицкий А.Г.* Геолого-экономические показатели освоения крупных нефтяных месторождений за рубежом. М.: Недра, 1984. 161 с.
  191. *Сергеевич В.И., Жузе Т.П., Есаков Е.А., Куприянова Е.В.* Исследования закономерностей растворимости углеводородов в воде в пластовых условиях // Миграция нефти и газа и газо-жидкостное равновесие в газонефтяных системах при высоких давлениях. М.: ИГиРГИ, 1972. С. 69–78.
  192. *Серго Е.Е., Лукьянчиков Н.Н., Остапенко П.Е.* Эффективность обогащения железных руд. М.: Недра, 1982. 255 с.
  193. *Сидоренко А.В.* Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в СССР // Общество и природная среда. М.: Знание, 1980. С. 32–43.
  194. *Смирнов П.М., Кидин В.В., Ионова О.Н.* Баланс азота удобрений под различными культурами и его потери в результате вымывания // Агрехимия. 1983. № 10. С. 3–10.
  195. *Смирнов С.И.* Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов: Анализ проблемы методами термодинамики и физико-химической гидродинамики. М.: Недра, 1971. 216 с.
  196. *Соколов М.С., Галуллин Р.В.* Факторы биоразложения в почве нелетучих пестицидов // Экологические последствия применения агрохимикатов (пестицидов). Пушкино: НЦБИ АН СССР, 1982. С. 130–137.
  197. *Соркин Я.Г.* Безотходное производство в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1983. 200 с.
  198. Справочник по геологии нефти и газа. М.: Недра, 1984. 480 с.
  199. Справочник по обогащению руд черных металлов. М.: Недра, 1980. 527 с.
  200. Справочник по обогащению углей. М.: Недра, 1984. 614 с.
  - 200а. Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с.
  201. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1000 с.
  202. *Ставская С.С.* Биологическое разрушение анионных ПАВ. Киев: Наук. думка, 1981. 114 с.
  203. Статистический ежегодник стран – членов Совета экономической взаимопомощи. 1984. М.: Финансы и статистика, 1984. 456 с.
  204. *Строна П.А.* Главные типы рудных формаций. Л.: Недра, 1978. 199 с.
  205. Структурные и формационные особенности краевых прогибов и их нефтегазоносность. М.: Наука, 1983. 208 с.
  206. *Сухопарова В.П., Соколов М.С., Васильева Г.К.* Особенности сорбционного взаимодействия с почвой гербицидных арилмочевин и хлорированных анилинов // Агрехимия. 1984. № 7. С. 88–103.
  207. *Таиров Н.Д.* Нефтеотдача глубокозалегающих пластов. М.: Недра, 1981. 128 с.
  208. *Тарасов М.Н., Кротова Л.Г., Демченко А.С., Бражникова Л.Г.* Разложение гексахлорциклогексана, метафоса и хлорофоса в почве и их миграция с водами поверхностного стока // Миграция и превращение пестицидов в окружающей среде. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. С. 66–70.
  209. Твердые отходы / Под ред. Ч. Мантла. М.: Стройиздат, 1979. 520 с.
  210. *Тинсли И.Д.* Поведение химических загрязнителей в окружающей среде: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 280 с.
  211. *Тильман В.* Буроугольная промышленность ФРГ // Глюкауф. 1984. № 2. С. 42–47.
  212. *Тютюнова Ф.И.* Физико-химические процессы в подземных водах: Взаимосвязь с антропогенными факторами. М.: Наука, 1976. 127 с.
  213. *Тютюнова Ф.И.* Элементы прогноза осаждения–растворения в загрязненных подземных водах // Гидрогеологические исследования. М.: Стройиздат, 1977. С. 67–99.
  214. *Тютюнова Ф.И.* Современное состояние и основные направления исследований загрязнения подземных вод в пределах городов и городских агломераций // Методы типизации и картирования геологической среды городских агломераций для решения задач планирования. М.: ПО "Стройизыскания", 1981. С. 42–45.
  215. *Тютюнова Ф.И.* Техногенная метаморфизация подземных вод зоны интенсивного водообмена плат-

- форм // Итоги изучения региональных гидрогеологических и инженерно-геологических процессов в осадочном чехле молодых плит. М.: Наука, 1983. Т. 1. С. 154–157.
216. *Тютюнова Ф.И.* Особенности гидрогеохимического мониторинга в пределах регионов развития горнодобывающей промышленности // Охрана геологической среды от отрицательного воздействия предприятий горнодобывающего профиля. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 151–156.
217. *Тютюнова Ф.И., Пантелеев И.Я., Пантелеева Т.И.* и др. Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения. М.: Наука, 1978. 208 с.
218. *Тютюнова Ф.И., Федорова Т.К., Сафохина И.А.* Особенности взаимодействия грунтовых вод и пород при подтоплении застроенных территорий // Процессы подтопления застроенных территорий грунтовыми водами: (Прогноз и защита). М.: Наука, 1985. С. 78–92.
219. *Удод В.М., Подорван Н.И., Венгжен Г.С., Гвоздяк П.И.* Микроорганизмы – деструкторы ряда неионогенных поверхностно-активных веществ // Микробиология. 1983. Т. 52, вып. 3. С. 370–374.
220. Угольные бассейны и месторождения стран – членов СЭВ и СФРЮ. М.: СЭВ, 1984. 505 с.
221. *Унаныц Т.П.* Химизация сельского хозяйства в СССР и за рубежом. М.: Химия, 1981. 192 с.
222. *Фаткуллин Л.Г., Ягафарова Г.Р.* Оценка влияния ПАВ на активность клеток сульфатвосстанавливающих бактерий // Проблемы нефти и газа Тюмени. Тюмень, 1979. С. 44–46.
223. *Федорова Т.К.* Физико-химические процессы в подземных водах. М.: Недра, 1985. 181 с.
224. *Ферсман А.Е.* Геохимия. Л.: ОНТИ: Химтеорет, 1934. Т. 2. 354 с.
225. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых: (Петрофизика). М.: Недра, 1984. 485 с.
226. Формирование подземных вод как основа гидрогеологических прогнозов. М.: Наука, 1982. Т. 2. 367 с.
227. *Хагелюкен М.* Развитие и перспективы европейской бурогольной промышленности // Глюкауф. 1984. № 6. С. 8–18.
228. *Хазипов Р.Х., Резяпова И.Б.* Влияние неионогенных поверхностно-активных веществ на сульфатредукцию // Микробиология, 1985. Т. 54, вып. 4. С. 563–565.
229. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1980. 614 с.
230. *Хмельницкая Д.Л., Дзумедзей Н.В., Кучер Р.В.* Коррелятивная связь основных параметров роста микроорганизмов в присутствии поверхностно-активных веществ // Микробиология. 1980. Т. 49, вып. 6. С. 1007–1010.
231. *Ходжаев В.Г., Тельнова Т.А.* К оценке капиллярной миграции ДДТ и ГХЦГ // Вопросы гидрогеологии ноосферы. Ташкент: САИГИМС, 1979. Вып. 4. С. 13–20.
232. *Холлинг К.С., Базыкин А.Д., Брунелл П.* и др. Экологические системы: Адаптивная оценка и управление: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 397 с.
233. *Хомич В.С.* Признаки трансформации суперкавальных ландшафтов в зоне Светлогорского промышленного комплекса // Материалы техногенно-геохимического изучения ландшафтов Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1981. С. 135–143.
234. *Цыганков А.П., Балацкий О.Ф., Сенин В.Н.* Технический прогресс – химия – окружающая среда. М.: Химия, 1979. 296 с.
235. *Шapiro А.П., Махмутбекова Н.И.* Методы переработки окисленных медных руд // Обогащение и металлургическая обработка руд благородных и цветных металлов. М.: ЦНИГРИ, 1978. С. 43–47.
236. *Швецов П.Ф., Зильберборд А.Ф.* Под землю, чтобы сберечь землю. М.: Наука, 1983. 144 с.
237. *Шконде Э.И., Благовещенская З.К.* Проблема потерь питательных веществ в интенсивном земледелии. I. Эрозия и поверхностный сток: Обзор // Сел. хоз-во за рубежом. 1979. № 1. С. 2–5.
238. *Шконде Э.И., Благовещенская З.К.* Проблема потерь питательных веществ в интенсивном земледелии. II. Вымывание: Обзор // Там же. 1979. № 2. С. 2–7.
239. *Шконде Э.И., Благовещенская З.К.* Проблема потерь питательных веществ в интенсивном земледелии.

- III. Газообразные потери. IV: Система мероприятий по борьбе с потерями питательных веществ: Обзор // Там же. 1979. № 3. С. 2–6.
240. *Шербаков А.П., Рудай И.Д.* Плодородие почв, круговорот и баланс питательных веществ. М.: Колос, 1983. 189 с.
241. *Щицкова А.П., Новиков Ю.В., Гурвич Л.С., Климкина Н.В.* Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1980. 174 с.
242. *Эрбеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 592 с.
243. *Юрченко А.И., Собина Н.А.* Изучение сорбции ДДТ и линдана естественными сорбентами в статических условиях // Формирование и контроль качества поверхностных вод. Киев: Наук. думка, 1976. Вып. 3. С. 28–34.
244. *Addiscott T.M.* Kinetics and temperature relationships of mineralization and nitrification in Rothamsted soils with differing histories // J. Soil Sci. 1983. Vol. 34, N 2. P. 343–353.
245. *Agricultural compendium for rural development in tropics and subtropics.* Amsterdam; Oxford; N.Y.: Elsevier, 1981. 739 p.
246. *Alföldi L.* Movement and interaction of nitrates and pesticides in the vegetation cover – soil groundwater – rock system // Environ. Geol. Notes. Ill. State Geol. Surv. 1983. Vol. 5, N 1. P. 19–25.
247. *Aly M.I., Barly N., Kishk F., El-Sebae A.H.* Carbaryl adsorption on calcium-bentonite and soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1980. Vol. 44, N 6. P. 1213–1215.
248. *Ames L.L.* Anion metasomatic replacement reactions // Econ. Geol. 1961. Vol. 56, N 3. P. 521–532.
249. *Aquifer contamination and protection.* Paris: UNESCO, 1980. 442 p.
- 250-251. *Arora Y., You A.S.K.* Leaching of fertilizer ion in a kaolinitic Ultisol in high rainfall tropics: leaching of nitrate in field plots under cropping and bare fallow // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1982. Vol. 46, N 6. P. 1212–1218.
252. *Aurand K., Barowsky M., Darimont T.* et al. Groundwater impact of silicate gel injections // Sci. Total Environ. 1981. Vol. 21, N 18. P. 71–76.
253. *Baedecker M.J., Back W.* Hydrogeological processes and chemical reactions at landfill // Ground Water. 1979. Vol. 17, N 5. P. 429–437.
254. *Barowsky M., Oetting R., Mielde G.* Influence of silicate gel injection of groundwater quality // IAHS Publ. 1983. N 142/2. P. 971–982.
255. *Bartoszewicz A.* Zasolenie wod glebowo-gruntowych Wielkoposki oraz jego zwiazek z warunkami glebowymi i intensyfikacja nawozenia // Roczn. AR Pozn. 1979. N 91. S. 53.
256. *Bischofsberger W.* Tausalzeinfluss auf das Grundwasser // Kommunallwirtschaft. 1984. N 1. S. 15–16.
257. *Blay S., Sekhon G.S.* Nitrate pollution of groundwater from farm use of nitrogen fertilizers: A review // Agr. and Environ. 1979. Vol. 4, N 3. P. 207–225.
258. *Bolzer W.E.* Nitrate mit Grundwasser des 21. und 22. Wiener Gemeindebezirks // Gas, Wasser, Wärme. 1981. Bd. 35, N 7. S. 234–239.
259. *Brod H.G.* Auswirkungen von Auftansalzen auf Boden Oberflächen und Grundwasser entlang der Bundesanbahnen. 1. Oberflächenwasser // Ztschr. Vegetationstechn. Landschaft- und Sportstättenbau. 1979. Bd. 2, N 2. S. 93–101.
260. *Brod H.G.* Auswirkungen von Auftansalzen auf Boden, Oberflächen und Grundwasser entlang von Bundesautobahnen. 2. Grundwasser // Ibid. N 3. S. 101–107.
261. *Bowman B.T., Sans W.W.* Adsorption of parathion, fenitrothion, methylparathion and paraoxon by Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> montmorillonite suspensions // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1977. Vol. 41, N 3. P. 514–519.
262. *Campbel J.H., Wang F.F., Mead S.W., Busby J.F.* Groundwater quality near underground coal gasification experiment // J. Hydrol. 1979. Vol. 44, N 3/4. P. 241–266.
- 262a. *Cappon C.J.* Content and chemical form of mercury and selenium in soil, sludge and fertilizer materials // Water, Air and Soil Pollut. 1984. Vol. 22, N 1. P. 95–104.
263. *Chopra S.L., Das N., Das B.* Adsorption and leaching of parathion (O, O-diethyl O-p-nitrophenyl phosphorothionate) on soils and effect of various physical factors on adsorp-

- tion // J. Indian Soc. Soil Sci. 1970. Vol. 18, N 3. P. 437-446.
264. *Chou L., Wallast R.* Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with fluidized bed reactor // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48, N 11. P. 2205-2217.
- 264a. *Cox R.A., Patrick K.F., Chant S.A.* Mechanism of atmospheric photooxidation of organic compounds. Reaction of alkoxy radicals in oxidation of *n*-butane and simple ketons // *Environ. Sci. and Technol.* 1981. Vol. 15, N 5. P. 587-592.
265. 16th Congress of the international association of hydrogeological symposium on impact of agricultural activity on ground water: Abstr. Prague: UNESCO/IAH, 1982. 137 p.
266. *Cradwick M.J.* Acid depositions and environment // *Ambio.* 1983. N 2. P. 80-82.
267. *Darimont T., Barowsky M., Mielde G., Oetting R.* Grundwasserbeeinflussung durch chemische Bodeninjektionen auf der Basis von Natriumaluminat-Wasserglasgelen // *GWF-Wasser/Abwasser.* 1984. Bd. 25, N 12. S. 608-612.
268. *Dowdell R.J., Webster C.P., Hill D., Mercer E.R.* A lysimeter study of the fate of fertilizer nitrogen in spring barley crops grown shallow soil overlying chalk: crop uptake and leaching losses // *J. Soil Sci.* 1984. Vol. 35, N 2. P. 169-181.
269. *Dowdell R.J., Webster C.P.* A lysimeter study of the fate of fertilizer nitrogen in spring barley crops grown on a shallow soil overlying chalk: denitrification losses and nitrogen balance // *Ibid.* P. 183-190.
270. *Down C.L., Stocks B.S.* Environmental impact of mining. N.Y.: Appl. Sci. publ. 1978. 317 p.
271. *Ehrlich H.L.* How microbes cope heavy metals, arsenic and antimony in their environment // *Microbial life in extreme environments.* L.; N.Y.; San Francisco: Acad. press, 1978. P. 381-398.
272. *Eiren G., Anderson M.P.* The effects of urbanization on undergroundwater quality: A case study // *Ground Water.* 1979. Vol. 17, N 5. P. 456-462.
273. *FAO Fertilizer yearbook 1971.* Rome: UN, 1972. Vol. 25.
274. *FAO Fertilizer yearbook 1981.* Rome: UN, 1982. Vol. 35.
275. *FAO Production yearbook 1961.* Rome: UN, 1962. Vol. 15.
276. *FAO Production yearbook 1971.* Rome: UN, 1972. Vol. 25.
277. *FAO Production yearbook 1981.* Rome: UN, 1982. Vol. 35.
278. *Fedorack P.M., Westlake D.W.S.* Degradation of sulfur heterocycles in Prudhoe Bay crude oil by soil enrichments // *Water, Air and Soil Pollut.* 1984. Vol. 21, N 1/4. P. 225-230.
279. *Fournet J.* Du mineur, son rôle et son influence sur le progrès de la civilisation. London, 1862. 147 p.
280. *Franzius V.* Minderung und Behandlung von Sickerwasser aus Mülldeponien // *Wasser und Boden.* 1981. Bd. 33, N 11. S. 522-526.
281. *Frederickson J.K., Koehler F.E., Cheng H.H.* Availability of <sup>15</sup>N labeled nitrogen in fertilizer and in wheat straw to wheat in tilled and no-tilled soil // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1982. Vol. 46, N 6. P. 1218-1222.
282. *Furmidge C.G., Osgerby J.M.* Persistence of insecticides and herbicides in soil // *J. Sci. Food. and Agr.* 1967. Vol. 18, N 2. P. 269-273.
283. *Garcia-Miragaya J., Castro S., Paolini J.* Lead and zinc levels and chemical fractionation in road-side soils of Caracas, Venezuela // *Water, Air and Soil Pollut.* 1981. Vol. 15, N 3. P. 285-297.
284. *Groenewold G.H., Koob R.D., McCarthy G.J.* et al. Geological and geochemical controls on the chemical evolution of subsurface water in undisturbed and surfacemined landscapes in western North Dakota // *Rept Invest. N.D. Geol. Surv.* 1983. 79 p.
285. *Gustafson A.* Läckage av kväve från åker till grund vatten // *Nord jordbrugsforsk.* 1978. Vol. 60, N 1. P. 133-134.
286. *Hamann S.D.* The ionization of water at high pressures // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, N 10. P. 2233-2235.
- 286a. *Harries J.R., Ritchie A.I.M.* The use of temperature profiles to estimate the pyrite oxidation rate in the waste rock dumps from an open-cut mine // *Water, Air and Soil Pol-*

- lut. 1981. Vol. 15, N 4. P. 405–423.
2866. *Harries J.R., Ritchie A.I.M.* Runoff fraction and pollution level in runoff from a waste rock dump undergoing pyritic oxidation // *Ibid.* 1983. Vol. 19, N 2. P. 155–170.
287. *Harrison R.M., Laxen D.P.H.* Lead pollution: causes and control. L.: Chapman and Hall, 1981. 168 p.
288. *Headworth H.G.* The influence of urban development on groundwater quality // *IAHS Publ.* 1983. N 142/1. P. 233–244.
289. *Helgeson H.C., Murphy W.M., Aagaard P.* Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. 2. Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48, N 12. P. 2405–2432.
290. *Henriksen A., Kirkhusmo L.A.* Acidification of groundwater in Norway // *Nord. Hydrol.* 1982. Vol. 13, N 3. P. 183–192.
291. *Holdren G.R., Berner R.A.* Mechanism of feldspar weathering. 1. Experimental studies // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1979. Vol. 43, N 8. P. 1161–1171.
292. *Holl D.* Gestaltung und Rekultivierung von Deponien und ungeordneten Müllablagerungspalätzen in Bayern // *Kommunalwirtschafts.* 1977. N 8. S. 252–256.
293. *Humenick M.J., Mattox C.F.* Groundwater pollutants from underground coal gasification // *Water Res.* 1978. Vol. 12, N 7. P. 463–469.
294. *Industrial statistics 1900–1962.* Paris, 1964. 174 p.
- 294a. *International symposium on ground waters pollution by oil hydrocarbons.* Prague: Interscience, 1978. 431 p.
295. *Jackson L.E.* A summary of water chemistry data for undisturbed coal-bearing watersheds and a synoptic survey of open mine leachates, southern Rocky Mountains, Alberta and British Columbia // *Pap. Geol. Surv. Canada.* 1982. N 82–1B. P. 233–251.
- 295a. *Jeffries D.S., Snyder W.R.* Atmospheric deposition of heavy metals in central Ontario // *Water, Air and Soil Pollut.* 1981. Vol. 15, N 2. P. 127–152.
296. *Katz B.G., Lindner J.B., Ragone S.E.* A comparison of nitrogen in shallow ground water from sewered and unsewered areas, Nassau county, New York from 1952 through 1976 // *Ground Water.* 1980. Vol. 18, N 6. P. 607–616.
297. *Kondratas A.R.* Effects of industrial-urbanized landscapes on underground water // *Sci. Total Environ.* 1981. Vol. 21, N 11. P. 31–33.
298. *Kooper W.F.* Effects on groundwater flow and groundwater quality of a waste disposal site in Noordwijk, the Netherlands // *Ibid.* N 1. P. 85–92.
299. *Koskinen W.S., Cheng H.H.* Elimination of aerobic degradation during characterization of pesticide adsorption-desorption in soil // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1982. Vol. 46, N 2. P. 256–259.
300. *Koskinen W.C., Cheng H.H.* Effects of experimental variable on 2, 4, 5T adsorption-desorption in soil // *J. Environ. Qual.* 1983. Vol. 12, N 3. P. 325–329.
301. *Ladwig K.J., Erickson P.M., Kleinmann R.L., Posluszny E.T.* Stratification in water quality in inundated anthracite mines, eastern Pennsylvania // *Rept. Invest. Bur. Mines. US Dep. Inter.* 1984. N 8837. P. 1–35.
302. *Lahl U., Zeschmar B., Gabel B.* et al. Groundwater pollution by nitrate // *IAHS Publ.* 1983. N 142/2. P. 1159–1170.
303. *Landwirtschaft 2000.* Luxemburg: Intern. Inst. Appl. Syst. Anal., 1982. 222 p.
304. *Lawrence A.R., Izzard P.W., Foster S.S.D.* Nitrate pollution of Chalk groundwater in East Yorkshire // *J. Inst. Water Eng. and Sci.* 1983. Vol. 37, N 5. P. 410–420.
305. *Leontief W., Carter A.P., Petri P.A.* The future of the world economy. N.Y.: Oxford Univ. press, 1977. 110 p.
306. *Lin F.C., Clemency C.V.* The kinetics of dissolution of muscovites at 25 °C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1981. Vol. 45, N 4. P. 571–576.
307. *Mallenbaum W.* World demand for raw materials in 1985 and 2000 // *Eng. and Mining J.* 1978. Vol. 179, N 1. P. 63–68.

308. *Maskett C.J., Jones M.P.* Soil respiratory activity in relation to motor vehicle pollution // *Water, Air and Soil. Pollut.* 1981. Vol. 15. N 3. P. 329-341.
309. *McAuliffe C.* Solubility in water of parafin, cycloparafin, olefin, acetylene, cyclo-olefin and aromatic hydrocarbons // *Div. Petrol. Chem.* 1964. Vol. 9, N 3. P. 275-277.
310. *Meszaros S.* World commodity model for fertilizer. Luxemburg: Intern. Inst. Appl. Syst. Appl., 1980. 94 p.
311. Minerals yearbook 1950. Wash. (D.C.): US Gov. print. off. 1952. Vol. 1. 1690 p.
312. Minerals yearbook 1970. Wash. (D.C.): US Gov. print. off. 1972. Vol. 1. 1235 p.
313. Minerals yearbook 1981. Wash. (D.C.): US Gov. print. off. 1982. Vol. 1. 968 p.
314. *Müller J.* Mass size distributions of toxic heavy metals in ambient air // *J. Aerosol. Sci.* 1979. Vol. 11, N 3. P. 251-252.
315. *Nkedi-Kizza P., Rao P.S., Johnson J.W.* Adsorption of diuron and 2, 4, 5T on soil particle-size separates // *J. Environ. Qual.* 1983. Vol. 12, N 2. P. 195-197.
316. *Osiensky J.* Ground-water withdrawal schemes for uranium mill waste disposal sites // *Ground Water Monit. Rev.* 1983. Vol. 3, N 1. P. 22-27.
- 316a. *Osore H.* Pollution and public health in East Africa // *Ambio.* 1984. N 3. P. 134-141.
317. *Ou L.T.* 2, 4D degradation and 2, 4D degrading microorganisms in soils // *Soil Sci.* 1984. N 2. P. 100-107.
318. *Owens L.B., Van Keuren R.W., Edwards W.M.* Nitrogen loss from a fertility rotation pasture program // *J. Environ. Qual.* 1983. Vol. 12, N 3. P. 346-350.
319. *Parker L.W., Doxtader K.G.* Kinetics of microbial degradation of 2, 4D in soil: effects of temperature and moisture // *Ibid.* N 4. P. 553-558.
320. *Peterson J.* Global population projections through the 21st century: a scenario for this issue // *Ambio.* 1984. N 3. P. 134-141.
321. *Postma D.* Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments // *J. Soil Sci.* 1983. Vol. 34, N 1. P. 163-182.
322. *Price L.C.* Solubility of petroleum in water as function of temperature and salinity and its significance in primary migration // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1973. Vol. 57, N 4. P. 801.
323. *Rolston D.E., Sharpley A.N., Toy D.W., Bradbent F.E.* Field measurement of denitrification. III. Rates during irrigation cycles // *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 1982. Vol. 46, N 2. P. 289-296.
324. *Salas R.M.* Population, resources and the environment: some crucial issues at conference on population // *Ambio.* 1984. Vol. 13, N 3. P. 142-147.
325. *Sattar M.A.* Degradation of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in air-dry soils // *Agr., Ecosyst. and Environ.* 1983. Vol. 10, N 1. P. 75-80.
326. *Sherlock R.L.* Man as geological agent. An account of his action on inanimate nature. L.: High Holborn, 1922. 372 p.
327. *Schubert J.P., Olsen R.D., Zellmer S.D.* Monitoring the effects of coal refuse disposal and reclamation in water quality in Southwestern Illinois // *Proc. 4th Joint. Conf. Environ. Pollutants.* New Orleans, 1977. Wash. (D.C.), 1978. P. 724-731.
328. *Siegel D.I., Pfannkuch H.O.* Silicate mineral dissolution at pH 4 and near standard temperature and pressure // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48, N 1. P. 197-201.
329. *Silver M., Torma A.E.* Oxidation of metal sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans* grown in different substrates // *Canad. J. Microbiol.* 1974. Vol. 20, N 2. P. 141-147.
330. Statistical yearbook 1949/50. N.Y.: Publ. Serv. UN, 1951. 555 p.
331. Statistical yearbook 1956. N.Y.: Publ. Serv. UN, 1957. 646 p.
332. Statistical yearbook 1960. N.Y.: Publ. Serv. UN, 1961. 642 p.
333. Statistical yearbook 1970. N.Y.: Publ. Serv. UN, 1971. 814 p.
334. Statistical yearbook 1981. N.Y.: Publ. Serv. UN, 1982. 1982 p.
335. *Stenner R.D.* The natural removal of some heavy metals from stream by limestone // *Proc. 7th Intern. Speleol. Congr. Sheffield. Bridgewater.* 1978. P. 374-384.
336. *Stiff M.J., Young C.P.* Factors affecting the transport of pollutants within and away from landfill sites // *Groundwater qual. meas. Predict. and prot. pap. and proc. Water Res. cent. conf. reading*

1976. Medmenham-Stevenage, 1977. P. 423-442.
337. *Stolzenburg T.R., Andren A.W.* Elemental composition of aerosols in a small mixed land use watershed // *Water, Air and Soil Pollut.* 1981. Vol. 15, N 3. P. 263-270.
338. *Studlick J.R.I.* Recharge of wells from spoil banks // *Ground Water.* 1978. Vol. 16, N 3. P. 204-205.
339. *Talbot L.M.* The worlds conservation strategy // *Environ. Conserv.* 1980. Vol. 7, N 4. P. 259-268.
- 339a. *Taylor G.J., Crowder A.A.* Accumulation of atmospherically deposited metals in Westland soils of Sudbury, Ontario // *Water, Air and Soil Pollut.* 1983. Vol. 19, N 1. P. 29-43.
340. *Tsuzuki Y., Kawabe I.* Polymorphic transformations of kaoline minerals in aqueous solutions // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1983. Vol. 47, N 1. P. 59-66.
341. *Van der Waarden M., Groenewoud V.M., Bridié L.A.M.* Transport of mineral oil components to ground water. 2. Influence of lime, clay and organic soil components on the rates of transport // *Water Res.* 1977. Vol. 11, N 4. P. 359-365.
342. *Van der Waarden M., Bridié A.L., Groenewoud W.M.* Transport of mineral components to ground water. 1. Model experiments on the transfer of hydrocarbons from a residual oil zone to trickling water // *Ibid.* 1971. Vol. 5, N 1. P. 213-226.
343. *Walker J.D., Colwell R.R., Petrakis L.* Microbial petroleum degradation: application of computerized mass spectrometry // *Canad. J. Microbiol.* 1975. Vol. 21, N 11, P. 1160-1767.
344. *Way S.C., McKee C.R.* Restoration of in-situ coal gasification sites from naturally occurring groundwater flow and dispersion // *In situ.* 1981. Vol. 5, N 2. P. 70-101.
345. *Westlake D.W.S., Jobson A., Phillippe R., Cook F.D.* Biodegradability and crude oil composition // *Canad. J. Microbiol.* 1974. Vol. 20, N 2. P. 141-147.
346. *Wiersma C.L., Rimstidt J.D.* Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric ion at pH 2 // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48, N 1. P. 85-92.
347. *Wong-Chong G.M., Loehr R.C.* Kinetics of microbial nitrification nitrite-nitrogen oxidation // *Water Res.* 1978. Vol. 12, N 8. P. 605-609.
348. *World population and development.* N.Y.: Syracuse Univ. press, 1979. 110 p.
349. *World population trends and prospects by country, 1950-2000.* N.Y.: Publ. Serv. UN, 1979. 73 p.
350. *Zoeteman B.C.J., De Greef E., Brinkmann F.J.J.* Persistency of organic contaminations in groundwater, lessons from soil pollution incidents in the Netherlands // *Sci. Total Environ.* 1981. Vol. 21, N 11. P. 187-198.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
Часть первая	
<b>ГИДРОЛИТОСФЕРА В ПЕРИОД ПЕРЕХОДА БИОСФЕРЫ В НООСФЕРУ . . . .</b>	<b>8</b>
<i>Глава I. Эволюция гидrolитосферы под воздействием антропогенного фактора . . . . .</i>	<i>8</i>
<i>Глава II. Особенности метаморфизации подземных вод в условиях техногенеза. . . . .</i>	<i>34</i>
<i>Глава III. Формирование состава миграционных форм ингредиентов в процессе техногенной метаморфизации подземных вод . . . . .</i>	<i>83</i>
Часть вторая	
<b>ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ И МАССООБМЕН В ПРЕДЕЛАХ ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ГИДРОЛИТОСФЕРЫ. . . . .</b>	<b>112</b>
<i>Глава IV. Взаимодействие подземных вод с водоносными породами и образование техногенных осадков . . . . .</i>	<i>114</i>
1. Гидролиз силикатов и алюмосиликатов, кислотное выщелачивание пород и техногенный метасоматоз. . . . .	114
2. Осаждение—растворение техногенных осадков и гетерогенные процессы окисления—восстановления. . . . .	134
<i>Глава V. Процессы сорбции геохимически значимых миграционных форм ингредиентов . . . . .</i>	<i>148</i>
1. Сорбционная способность природных и техногенных сорбентов. Классификация сорбирующихся миграционных форм ингредиентов . . . . .	148
2. Критерии гидрогеохимической значимости сорбирующихся миграционных форм ингредиентов . . . . .	151
3. Сорбция миграционных форм ингредиентов в одномерном потоке водоносного пласта . . . . .	158
4. Закономерности сорбции миграционных форм ингредиентов в метаморфизованных водах . . . . .	166
Часть третья	
<b>ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОГЕННОЙ МЕТАМОРФИЗАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНАХ РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА . . . . .</b>	<b>184</b>
<i>Глава VI. Подземные воды регионов добычи энергетического сырья. . . . .</i>	<i>184</i>
1. Подземные воды угольных месторождений и бассейнов. . . . .	185
2. Подземные воды нефтегазовых и газоконденсатных месторождений	193

<i>Глава VII.</i> Подземные воды урбанизированных территорий. . . . .	221
<i>Глава VIII.</i> Подземные воды сельскохозяйственных регионов. . . . .	240
Часть четвертая	
<b>НОВЕЙШАЯ ИСТОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОТЕХНОСФЕРЕ..</b>	<b>269</b>
<i>Глава IX.</i> Новейшая история гидрогенических элементов. . . . .	269
<i>Глава X.</i> Гидрогеохимический мониторинг как часть комплексного мониторинга биотехносферы. . . . .	307
Заключение. . . . .	317
Литература . . . . .	319

Фаина Ивановна Т ю т ю н о в а

ГИДРОГЕОХИМИЯ  
ТЕХНОГЕНЕЗА

*Утверждено к печати  
Институтом литосферы  
Академии наук СССР*

Редактор издательства *Р.А. Баранова*  
Художник *Г.П. Валлас*  
Художественный редактор *В.С. Филатович*  
Технический редактор *И.И. Джиоева*  
Корректор *Н.И. Харламова*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35419

Подписано к печати 28.09.87. Т—05939  
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 21,0. Усл.кр.-отт. 21,0. Уч.-изд.л. 24,1  
Тираж 800 экз. Тип.зак. 1924  
Цена 4 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Наука" 117864 ГСП-7,  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

4p. 20x.

4950