В.С. САМАРИНА

ГИДРО-ГЕОХИМИЯ

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени А. А. ЖДАНОВА

В. С. САМАРИНА

ГИДРОГЕОХИМИЯ

93399

*Допущено Министерством
высшего и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов геологических специальностей вузов*

Издательство Ленинградского университета
Ленинград. 1977

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

УДК 551.491.4

Самарина В. С. Гидрогеохимия. Учебное пособие. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 1—360.

В учебном пособии химия природных вод рассматривается на основе современных представлений о структуре воды и видах ее равновесий, учения В. И. Вернадского о единстве природных вод и об огромном значении биосферы в гидрогеохимических процессах. Описываются особенности и условия формирования химического состава метеорных, поверхностных и подземных вод. Раскрывается закон гидрохимической зональности природных вод. Дается практическая их оценка.

Пособие предназначено для студентов университетов, специализирующихся в области геологии и гидрогеологии. Оно будет полезно также специалистам, занимающимся проблемами использования подземных и поверхностных вод.

Ил. — 80, табл. — 42, библиогр. — 127 назв.

Рецензенты: *кафедра геохимии* Московского университета, д-р геол.-минер. наук *А. Е. Ходьков* (Ленинградский университет)

С $\frac{20806-130}{076(02)-77}$ 99—77

© Издательство Ленинградского университета, 1977 г.

ВВЕДЕНИЕ

Растущие потребности человечества в воде, а также сложные проблемы, связанные с необходимостью охраны водных ресурсов, выдвигают науку о химическом составе природных вод в число дисциплин, имеющих огромное практическое значение.

Вода — непременное условие жизни на Земле. Предполагается, что жизнь возникла в океане под защитным слоем воды, которая предохраняла живые существа от губительного действия бескислородной, ядовитой на ранней стадии развития Земли атмосферы и от вредного влияния ультрафиолетовых лучей Солнца. Ни один живой организм не может жить без воды; многие существа живут только в водной среде. Человек на 70% состоит из воды, а такие просто устроенные организмы, как микробы, содержат в своем теле свыше 90% воды.

Огромная роль воды в жизни нашей планеты связана с исключительностью ее свойств и одним из главнейших среди них — способностью разрушать горные породы и растворять самые различные вещества, образуя сложные природные растворы. Именно эта способность обусловливает грандиозный процесс перераспределения вещества на поверхности планеты: механическое и химическое выветривание пород на суше и перенос взвешенных и растворенных соединений в моря и океаны, где вновь и вновь формируются горные породы.

Наличие в природной воде растворенных веществ, разных по составу и концентрации, определяет возможность использования воды человеком. Так, применение ее для питьевого водоснабжения возможно только при условии, если вода является пресной, содержит полезные для человеческого организма вещества и не содержит вредных компонентов, лишена болезнетворных бактерий и не имеет неприятного запаха, который зависит от ряда растворенных в ней соединений. С особенностями химического состава связана большая группа так называемых лечебных минеральных природных вод, широко используемых в медицине. В значительной мере от качества воды зависит возможность ее применения для

орошения: растениям необходимы одни элементы и вещества, тогда как другие (особенно в повышенных количествах) для них токсичны.

Замечательное свойство воды растворять самые различные соединения широко используется при поисках месторождений полезных ископаемых, как рудных (преимущественно сульфидных руд), так и нерудных (нефти, газа, солей и т. д.). В районах месторождений подземная вода приобретает специфический химический состав; обладая большой подвижностью и в ряде случаев разгружаясь на земную поверхность, она несет информацию о полезных ископаемых, находящихся в недрах. Нередко вода содержит в растворенном состоянии необходимые в народном хозяйстве элементы или их соединения, которые в промышленных масштабах добываются из воды (йод, бром, бор, хлористый кальций и др.). Весьма велика роль химического состава воды при возведении гидротехнических сооружений: из-за содержания ряда агрессивных компонентов (углекислого газа, сульфатных и магниевых солей и т. д.) вода способна разрушать такие важнейшие строительные материалы, как цементы, в связи с чем требуется тщательно изучать ее состав, а иногда предварительно обрабатывать с целью улучшения качества.

В последние годы в практику добычи многих полезных ископаемых все увереннее входит геотехнология — метод эксплуатации полезных ископаемых, основанный на переводе их с помощью тепловых, массообменных, химических или гидродинамических процессов прямо в недрах в состояние, пригодное для транспортировки через скважины на поверхность Земли. Большая роль при этом принадлежит воде — естественным и искусственным растворам, способным извлекать соответствующий элемент или его соединения из горных пород, освобождая тем самым человека от дорогостоящих и сложных подземных выработок. В ряде районов нашей страны уже издавна подземным растворением добывают каменную соль; в ближайшую пятилетку намечено получение таким путем калийных солей и бишофита. Проведены исследования по геотехнологическим способам разработки месторождений железа, марганца, никеля, молибдена, редких элементов и пр.

Наука о химическом составе природных вод является частью более обширной научной дисциплины — г е о х и м и и.

Геохимия, по определению В. И. Вернадского, изучает историю атомов в земной коре. По А. Е. Ферсману, геохимия изучает историю химических элементов — атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях. А. А. Сауков, определяя задачи геохимии, назвал следующие основные проблемы, которыми занимается геохимия: 1) Выяснение закономерностей распределения отдельных химических элементов в различных оболочках Земли; изучение в тесной связи с этим законов, управляющих распределением элементов в космосе вообще. 2) Выяснение закономерностей миграции (пере-

мещения) химических элементов в земной коре и причин неравномерного распределения их в различных участках земной коры; установление в связи с этим причин, определяющих совместное нахождение элементов. 3) Исследование геохимии отдельных областей, т. е. выяснение закономерностей распределения элементов между отдельными геологическими системами в связи с их возрастом, тектоникой, петрографическим составом и пр. 4) Исследование геохимии отдельных элементов, т. е. поведения того или иного атома на Земле при различных термодинамических условиях и на разных стадиях ее космической и геологической истории.

Перемещение (миграция) химических элементов осуществляется в различных средах — твердой, жидкой и газообразной, а также в магматических расплавах. Одной из важнейших сред является природная вода, находящаяся в атмосфере и образующая гидросферу — поверхностную (воды океана, морей, рек и озер) и подземную (подземные воды). Все названные воды создают гигантские ветви единого круговорота воды на земном шаре. Химический состав природной воды формируется в результате тесного взаимодействия отдельных ветвей друг с другом, а самой воды — с горными породами, магматическими расплавами, газами и живыми организмами. Анализ сложных систем: порода — вода, газ — вода, живые организмы — вода, вода — растворенное вещество — лежит в основе изучения химического состава природных вод. Наука, этим занимающаяся, называется общей гидрохимией, или гидрогеохимией. Последний термин, по-видимому, лучше соответствует сущности науки, поскольку отражает тесную связь ее с геохимией и показывает, что содержание ее составляет химия вод всех геосфер планеты *.

По определению О. А. Алекина, гидрохимия, или г и д р о г е о х и м и я (в принятой нами терминологии), — это наука, изучающая химический состав всех природных вод и его изменения во времени и пространстве в причинной взаимосвязи с химическими, физическими и биологическими процессами.

Изучение химического состава природных вод началось очень давно и постепенно углублялось в соответствии с запросами практики и развитием смежных наук, на которые опирается гидрогеохимия. Но оформление ее как самостоятельной научной дисциплины произошло сравнительно недавно и в большой мере связано с исследованиями русских и советских ученых.

Огромное значение имели труды М. В. Ломоносова, который в работе «О слоях земных» заложил начало учения о природных водах как сложном растворе, состав которого своим происхождением обязан окружающей среде; о переносе растворенных веществ в процессе круговорота воды; о химическом составе воды как

---

* Отдельные ученые — А. М. Овчинников, Е. В. Посохов и др. — используют термин «гидрогеохимия» только применительно к подземным водам, что, по нашему мнению, неправильно.

средстве познания недр и пр. Под воздействием идей М. В. Ломоносова Российской академией наук был осуществлен ряд интереснейших экспедиционных исследований, давших первые сведения о химическом составе многих водных объектов нашей страны. Важные материалы по гидрохимии были накоплены в связи с работами Российского геологического комитета, организованного в 1882 г.

В развитии знаний о химии природных вод, водных растворах, их строении и закономерностях формирования громадную роль в мировой науке сыграла русская химическая школа в лице Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, Н. С. Курнакова, А. А. Яковкина и др.

После Великой Октябрьской социалистической революции создались особенно благоприятные условия для развития науки. Гидрогеохимия шагнула далеко вперед. Успехи ее связаны с именами крупнейших отечественных геохимиков — В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана.

В. И. Вернадский в фундаментальном труде «История природных вод» (1933—1936 гг.) предложил развернутую классификацию вод, рассматривая их как природные минералы. Им была выдвинута идея о единстве природных вод и показано, что единство определяется сложными системами равновесий вод Земли: порода — вода — газ — живое вещество. В. И. Вернадский является творцом новой отрасли знаний — биогеохимии, изучающей роль организмов в истории химических элементов и в том числе значение биосферы в процессах, происходящих в природных водах. Он установил, что организмы концентрируют ряд элементов, иногда в грандиозных масштабах; с другой стороны, микробы, осуществляющие круговорот атомов многих химических элементов, рассеивают их по всей биосфере. Весьма велика заслуга В. И. Вернадского в развитии учения о радиоактивности. Он предложил включить в число геологических дисциплин новую науку — радиогеологию — и показал, что радиоактивные элементы находятся в природе преимущественно в рассеянном состоянии. Этими элементами проникнуто все земное вещество без исключения: горные породы, минералы, воды, газы и живые организмы. В. И. Вернадский одним из первых разгадал и оценил важность радиоактивности для развития науки и будущих судеб человечества.

А. Е. Ферсман, являясь учеником В. И. Вернадского, воспринял многие из его идей и по праву считается одним из основоположников современной геохимии. Для понимания химии природных вод огромное значение имеют исследования А. Е. Ферсмана, посвященные проблеме кларков химических элементов; введенные им в геохимию логарифмические кривые кларков и теоретический анализ этих кривых; разработанная и подробно изложенная геоэнергетическая теория, в соответствии с которой на базе большого фактического материала объясняются последова-

тельность кристаллизации минералов из расплавов и растворов, естественные ассоциации элементов и минералов и т. д.

Особо необходимо обратить внимание на геохимические исследования, проведенные выдающимся физико-химиком Н. С. Курнаковым и его школой — Г. Г. Уразовым, С. Ф. Жемчужиным, А. Г. Бергманом, М. Г. Валяшко и др., посвященные природным солевым равновесиям и условиям образования соляных отложений, теории метаморфизации рассолов, классификации рассолов и природных вод по их химическому составу. Эти фундаментальные труды в настоящее время широко используются в гидрогеохимии.

Развитию гидрогеохимии в СССР во многом способствовал созданный в 1921 г. первый в мире Гидрохимический институт, директором которого сначала был проф. П. А. Кашинский, а затем чл.-корр. АН СССР О. А. Алекин. Институтом издается журнал «Гидрохимические материалы». В нашей стране появилось и первое в мире учебное пособие «Общая гидрохимия», опубликованное в 1948 г. О. А. Алекиным. Перу этого крупнейшего гидрохимика принадлежит учебное пособие «Основы гидрохимии», вышедшее в 1953 и 1970 гг. На нем воспитываются многочисленные кадры специалистов, занимающихся химией природных вод.

Весьма интересные монографии по гидрохимии опубликованы в разные годы Е. В. Посоховым. Они посвящены проблеме формирования химического состава подземных вод, содовым и сульфатным водам, а монография «Общая гидрогеохимия», увидевшая свет в 1975 г., является сводкой, включающей литературные источники и разработки автора по химии разных типов подземных вод.

Отечественные фундаментальные труды по гидрогеохимии связаны также с именами Ф. П. Саваренского, Г. Н. Каменского, Н. Н. Славянова, Б. Л. Личкова, Н. И. Толстихина, А. И. Дзенс-Литовского, А. М. Овчинникова, М. Г. Валяшко, А. С. Уклонского, А. Н. Бунеева, Е. В. Посохова, И. К. Зайцева, Е. А. Баскова, Е. Е. Беляковой, В. Г. Ткачук, Б. А. Бедера, А. Е. Бабинца, А. Н. Султанходжаева, Ж. С. Сыдыкова, А. Е. Ходькова, В. И. Лебедева, С. И. Смирнова, А. А. Бродского, П. А. Удодова, С. Р. Крайнова, Г. А. Голевой, В. А. Кротовой, А. А. Карцева, М. И. Врублевского, Ф. А. Макаренко, В. М. Швеца, А. И. Перельмана, В. В. Иванова, К. Е. Питьевой, Л. Н. Капченко и многих других. В этих трудах рассматриваются проблемы теоретической гидрогеохимии, формирования химического состава подземных вод, вопросы химической классификации вод, химии минеральных вод, поисковой гидрогеохимии, региональной гидрогеохимии и пр.

Примерно с 30-х годов текущего столетия в ряде высших учебных заведений и техникумов СССР введено чтение самостоятельного курса под разными названиями: «Химия воды», «Общая гидрогеохимия», «Гидрогеохимия» и пр. Автор настоящего

учебного пособия преподает эту дисциплину в Ленинградском государственном университете на протяжении почти тридцати лет. В основу пособия положен курс лекций, созданный автором с привлечением материалов многолетних личных гидрогеохимических исследований, а также литературных источников.

Первая часть пособия является вводной. В ней в самом общем виде рассмотрены проблемы строения вещества Земли (твердого, жидкого, газообразного и живых организмов), строения «чистого» растворителя (воды) и водных растворов. Необходимость этой части связана с обоснованием геохимической классификации растворенных в водах веществ, базирующейся на рассмотрении соотношения двух главных параметров: распространенности химических элементов и растворимости их природных соединений. Оба параметра, как известно, являются функцией прежде всего строения вещества. Для расшифровки гидрогеохимических процессов весьма велико также понимание особенностей структуры воды и водных растворов. В настоящее время среди исследователей нет единого мнения по этим вопросам; в пособии использована в качестве «рабочей» гипотеза О. Я. Самойлова.

Главная идея учебного пособия, которой подчинено все его содержание, — это идея В. И. Вернадского, развивавшаяся затем Б. Л. Личковым, о единстве природных вод и видах равновесий воды на земном шаре. На основе единства вод во второй части излагается учение о миграции химических элементов в природных водах и раскрывается сущность равновесий на современном уровне знаний. Особенно большое внимание уделяется системе порода — вода (при этом развивается учение А. Н. Бунеева об «ионно-солевом комплексе пород»), а также «равновесию» вода — живое вещество в связи с огромной ролью биосферы в гидрогеохимических процессах.

В третьей части излагается специфика химического состава, зональности и условий формирования отдельных групп природных вод — метеорных, поверхностных и подземных.

В заключении автор вновь возвращается к единству природных вод, показывая химию отдельных ветвей большого круговорота воды на Земле в тесной взаимосвязи друг с другом.

Автор считает своим приятным долгом выразить большую благодарность профессорам М. Г. Валяшко, В. И. Лебедеву и А. Е. Ходькову, взявшим на себя нелегкий труд рецензирования книги и сделавшим ряд ценных замечаний, а также сотрудникам кафедры гидрогеологии ЛГУ, оказавшим помощь при работе над книгой. Безусловно, учебное пособие не лишено недостатков, поскольку в нем затрагивается очень широкий круг вопросов, многие из которых в настоящее время являются дискуссионными. Автор с признательностью примет все замечания, которые просит присылать по адресу: 199164, г. Ленинград, Университетская наб., д. 7, Ленинградский университет, геологический факультет.

Часть первая

ПРИРОДНАЯ ВОДА — СЛОЖНЫЙ РАСТВОР И СРЕДА ОБИТАНИЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Глава I

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО

§ 1. Распространенность химических элементов и геохимические их классификации

Количество химических элементов ограничено. Известно 92 естественно существующих элемента, обладающих 286 стабильными или долгоживущими изотопами.

Распространенность различных элементов весьма неодинакова: есть очень распространенные (например, кислород, кремний), есть распространенные крайне мало (например, радий). Для количественного обозначения величины распространенности служит «кларк». Американский ученый Ф. У. Кларк много лет посвятил накоплению фактов и разработке методики подсчета. В результате в 1889 г. он дал первую таблицу, в которой отразил среднее весовое содержание ряда элементов в земной коре. Термин «кларк» был предложен А. Е. Ферсманом в 1923 г. По его определению, кларк представляет собой среднее содержание какого-либо элемента в данной природной системе; выражается кларк в весовых, атомных и объемных процентах. В процессе миграции (перемещения) химических элементов происходит отклонение от кларка. В одном случае оно влечет за собой понижение содержания (рассеивание элемента), в другом — его концентрацию.

По мере накопления новых данных и разработки новых методов подсчета цифры кларков уточнялись, а многие (особенно для рассеянных элементов) довольно резко изменялись. Известны таблицы кларков В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова и др. Для целей настоящего учебного пособия удобна таблица В. И. Вернадского с поправками, внесенными в нее А. Е. Ферсманом; содержания всех элементов разделены по декадам (табл. 1), а величины кларков найдены с учетом лито-, гидро- и биосферы Земли.

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что свыше 99,5% приходится на элементы I, II и III декад, т. е. на O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C, Cl и др. Отношения величин крайних содержаний элементов, характеризующие неравномерность их распространения, составляют десятки миллиардов и более.

Д. И. Менделеев первый обратил внимание на то, что распространение элементов зависит от их порядкового номера. А. Е. Ферсман построил полулогарифмическую кривую, расположив по оси

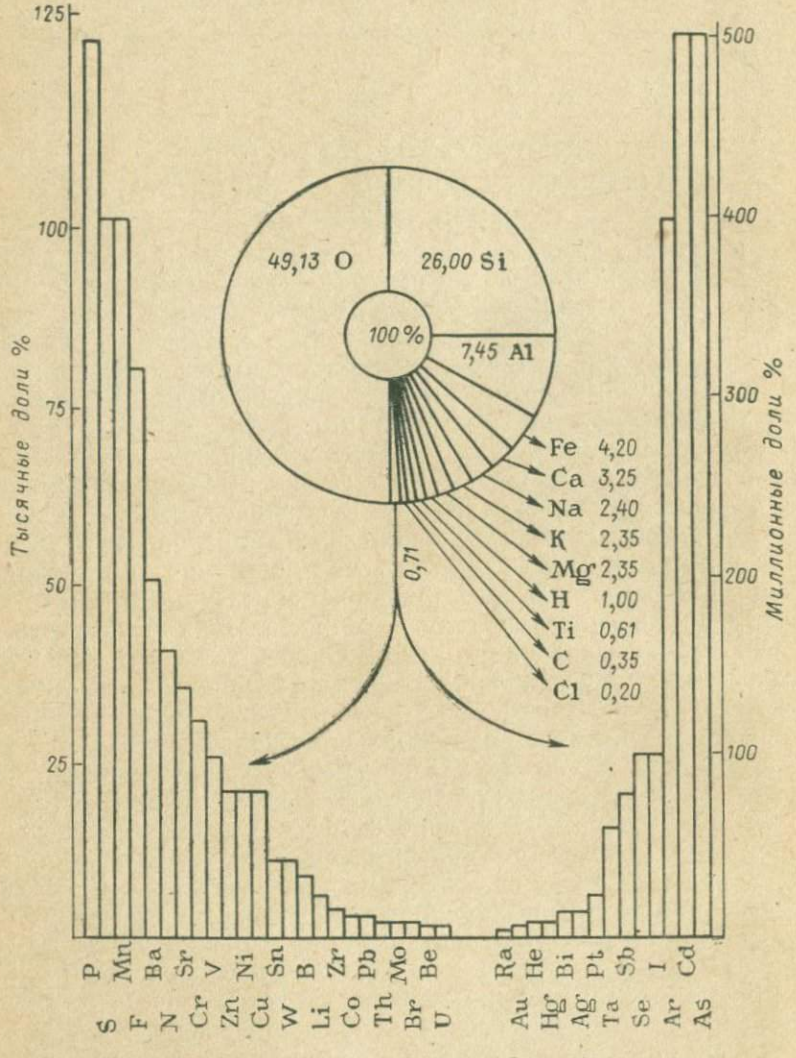


Рис. 1. Распространение элементов в земной коре (Сауков, 1966).

абсцисс порядковые номера элементов, по оси ординат — логарифмы их атомных кларков (рис. 2). Кривая показывает, что по мере увеличения порядкового номера распространенность элементов неравномерно уменьшается.

Преобладающее значение в земной коре имеют элементы с низкими атомными весами и небольшими порядковыми номерами.

Таблица 1

Кларки химических элементов

Декада	Вес. %	Элемент
I	>10	O, Si
II	1—10	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H
III	10^{-1}—10^{0}	Ti, C, Cl, P, S, Mn
IV	10^{-2}—10^{-1}	F, Ba, N, Sr, Cr, V, Zn, Ni, Cu
V	10^{-3}—10^{-2}	Rb, Sn, W, B, Li, Zr, Ce, Co, Pb, Th, Nd, Mo, Br, Cs
VI	10^{-4}—10^{-3}	Be, U, Yb, Dy, Gd, Sm, Er, La, Sc, As, Cd, Pr, Hf, Ar, Ge, Lu, Ho, Tb, I, Ga
VII	10^{-5}—10^{-4}	Se, Sb, Nb, Ta, Pt, Eu, In, Ag, Bi, Tl
VIII	10^{-6}—10^{-5}	Pd, Ru, Os, Po, Hg, Rh, Ir, Te, He
IX	10^{-7}—10^{-6}	Au, Re, Tc
X	10^{-8}—10^{-7}	Kr
XI	10^{-9}—10^{-8}	Xe
XII	10^{-10}—10^{-9}	Ra
XIII	10^{-11}—10^{-10}	Pa

На фоне такой закономерности отчетливо выделяются элементы, дающие пики вверх на полулогарифмической кривой — избыточные, по А. Е. Ферсману, и пики вниз, относящиеся к недостаточным. К первым принадлежат O, Si, Al, K, Ca, Fe, Sr и др., ко вторым — He, Ne, Ar, Xe, Li, Be, B, Sc, Se, Ra и др. Установлено (правило Гаркинса — Оддо), что каждый четный элемент Периодической системы Менделеева более распространен, чем соседний нечетный. По А. Е. Ферсману, среди избыточных элементов особенно преобладают те, доминирующий изотоп

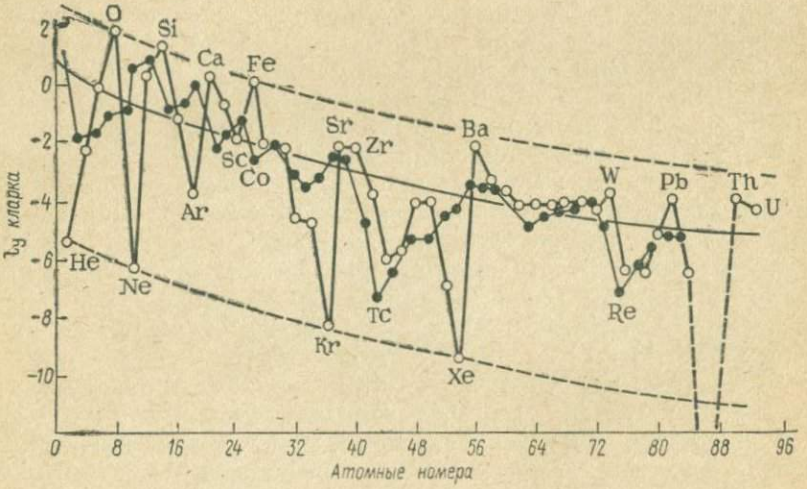


Рис. 2. Логарифмы кларков элементов (Сауков, 1966).

которых построен по типу $4n$. Например: O^{16}, Mg^{24}, Si^{28}, Ca^{40}, Fe^{56}, Sr^{88}, Sn^{120} и т. д. По оценке А. Е. Ферсмана изотопы типа $4n$ слагают 86,3% массы земной коры. В. И. Лебедев отмечает, что наибольшая распространенность изотопов с атомным весом, кратным четырем, верна преимущественно для первой части таблицы Менделеева — для легких элементов, хотя и для этой части известны исключения, например бериллий (Be^8 в природе отсутствует, тогда как Be^9 развит сравнительно широко). Для тяжелых элементов исключения обычны (Ni, Zr, Mo, Ru, Pd, Ba, W, Pt и др.).

Необходимо отметить, что закономерности в распространении химических элементов, выявленные для Земли, повторяют таковые для нашей Галактики в целом. Однако существуют и некоторые различия. Так, по сравнению с составом Солнца и больших внешних планет на Земле наблюдается резкий дефицит легких газов (H, He, N, Ne), что объясняют потерей этих газов в период образования Земли либо формированием ее из вещества, изначально бедного перечисленными газами. Повышенную концентрацию по сравнению с метеоритным веществом и мантией Земли ряда нечетных элементов (Na, K, Al) в земной коре полагают результатом дифференциации мантии, в процессе которой главный элемент земной коры — кислород — способствовал концентрированию в коре этих типичных оксифильных элементов (Войткевич, Закруткин, 1976).

С учетом распространенности химических элементов и роли их в составе оболочек Земли разработаны геохимические классификации элементов. Среди них известны схемы В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана, А. Н. Заварицкого и др. Наиболее общий характер носят классификации В. И. Вернадского и В. М. Гольдшмидта. Последняя составлена на основе данных по электронному строению атомов и ионов, определяющему химические свойства элементов; положения элемента на кривой атомных объемов *; специфики химического сродства данного элемента к другим и т. д. В. М. Гольдшмидт выделил четыре группы:

1. Литофильные (или оксифильные) элементы — Li, Be, B, (C), O, (H), F, Na, Mg, Al, Si, (P), (S), Cl, K, Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, TR, Hf, Ta, W, (Fe), (Ga), (Sn), Th, (Ni), (Co), U. Оболочка их ионов 8-электронная, построена по типу атомов инертных газов. На кривой атомных объемов они занимают, как правило, нисходящие участки (рис. 3). Это основные элементы горных пород, имеющие сродство к кислороду, образующие в условиях земной коры окислы, гидроокислы, соли кислородных кислот (силикаты). Они с трудом искусственно восстанавливаются до атомарного (свободного) состояния.

2. Халькофильные элементы — S, Cu, Zn, Ga, (Ge), As, Sc, Ag, Cd, In, (Sn), Sb, Te, (Au), Hg, Tl, Pb, Bi и др. Внешняя

* Атомный объем — это отношение атомного веса элемента к его удельному весу в твердом, а для газов в жидком состоянии.

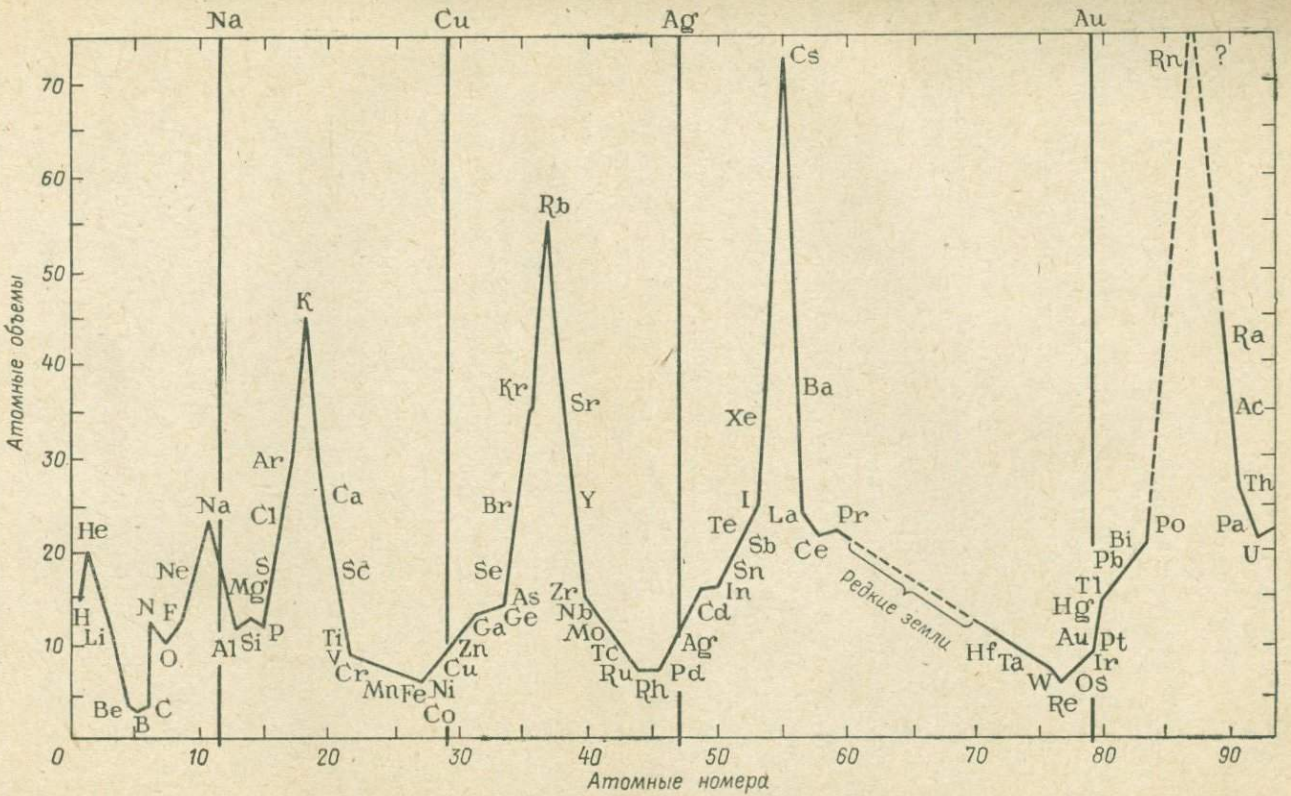


Рис. 3. Кривая атомных объемов (Войткевич, Закруткин, 1976).

оболочка их ионов характеризуется преимущественно 18-электронной конфигурацией. Располагаются они на восходящих участках кривой атомных объемов. Образуют сульфиды, селениды и теллуриды; отдельные элементы легко переходят в самородное состояние.

3. Сидерофильные элементы — Fe, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и др. Представлены атомами, дающими переходные ионы с числом электронов в наружной оболочке от 8 до 18. Находятся на кривой атомных объемов вблизи минимумов. Имеют сродство к мышьяку, фосфору, углероду и сурьме, легко переходят в самородное состояние.

4. Атмофильные элементы — H, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe и др. Атомы большинства из них имеют 2- и 8-электронную конфигурацию инертных газов. Располагаются на участках максимумов кривой атомных объемов. Широко распространены в атмосфере Земли, представлены неионизированными атомами или молекулами.

В качестве особой группы выделяются биофильные элементы (C, H, O, N, P, S, Cl, I, B и др.), способные концентрироваться в живых организмах.

В целом для Земли характерно, что литофильные элементы слагают литосферу и большую часть мантии, халькофильные сосредоточены в «рудной» (сульфидной) оболочке, сидерофильные образуют ядро планеты, а атмофильные — ее атмосферу. Однако необходимо иметь в виду, что ряд элементов находится в промежуточном положении и сочетает свойства различных групп. Так, например, железо обладает литофильными, халькофильными и сидерофильными свойствами, проявляющимися в той или иной степени в зависимости от конкретных условий. К промежуточным принадлежат олово, фосфор и другие элементы.

В основу геохимической классификации В. И. Вернадского положены три главных признака, являющихся, по его мнению, наиболее общими: 1) присутствие (или отсутствие) в истории данного элемента химических и радиохимических процессов; 2) характер процессов — их обратимость или необратимость; 3) присутствие (или отсутствие) в земной коре химических соединений данного элемента, состоящих из нескольких атомов. С учетом этих признаков В. И. Вернадский выделяет шесть групп химических элементов:

I. Благородные газы — He, Ne, Ar, Kr, Xe.

II. Благородные металлы — Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au.

III. Циклические элементы — H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi.

IV. Рассеянные элементы — Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta.

V. Элементы сильнорадиоактивные — Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U.

VI. Элементы редких земель — La, Ge, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb.

Обращает внимание, что в классификации В. И. Вернадского впервые были учтены радиоактивные свойства атомов, связанные с особенностями строения неустойчивых ядер.

Таким образом, один из важнейших количественных параметров химических элементов — распространенность — является функцией их внутреннего строения и определяется свойствами ядер; распространенность резко уменьшается по мере увеличения атомного номера. Нарушения данной закономерности вызываются вторичными причинами. Только одиннадцать элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C — все с атомным номером меньше 28 находятся на Земле (и в космосе) в значительных количествах. Эти элементы А. Е. Ферсман назвал космическими.

§ 2. Типы химических связей

В термодинамических условиях верхних геосфер нашей планеты химические элементы находятся преимущественно в виде соединений. Образуются соединения в результате взаимодействия электронных оболочек атомов. При этом снижается общий энергетический уровень атомов и освобождается энергия, по величине равная энергии химической связи. В таком процессе отражается стремление системы атомных ядер и электронов создать постройку с минимальной потенциальной энергией.

Напомним, что в строении атомов участвуют три вида частиц: электроны, протоны и нейтроны. Первые образуют оболочку атома, протоны и нейтроны — его ядро. Движение электрона вокруг ядра осуществляется с использованием трех степеней свободы (по трем осям координат) и включает собственное его вращение — спин. Положение электрона в структуре атома описывается четырьмя квантовыми числами: главным (n), определяющим номер электронной оболочки атома; вторым (l), побочным, характеризующим форму орбиты электрона и момент количества движения; третьим (m_l) — магнитным числом, выражающим направление, в котором вытянуто электронное облако; спиновым квантовым числом (m_s), обусловленным собственным вращением электрона. По правилу (или запрету) Паули в атоме не может быть двух электронов, все квантовые числа у которых были бы одинаковы.

По теории Косселя одна из основных тенденций атомов химических элементов при образовании соединений заключается в стремлении их оболочек достигнуть конфигурации ближайшего инертного газа. Наименьшими потенциалами ионизации обладают атомы щелочных металлов, несущие на внешней оболочке один электрон (Cs, Rb, K, Na, Li). Поэтому они весьма легко, отдавая электрон, образуют однозарядные положительные ионы (катионы), электронная оболочка которых имитирует оболочку атомов благородных

газов (Li^+ — оболочку He, Na^+ — Ne и т. д.). Образование анионов происходит в результате присоединения электронов к атому. Мерой способности к такому присоединению является сродство к электрону, которое характеризуется количеством энергии, выделяющимся при образовании аниона. Самым высоким сродством к электрону обладают атомы галогенов; они, присоединяя электрон, также имитируют электронную оболочку соответствующего благородного газа (F^- — неона, Cl^- — аргона и т. д.).

Весьма важной величиной для понимания сущности химической связи является размер атома (иона). Истинные размеры различны в зависимости от состояния атома в образуемых им соединениях. Пользуются относительными величинами атомных и ионных радиусов, полагая их в первом приближении постоянными, вычисленными или на основе экспериментально найденных межатомных расстояний в молекулах и кристаллах, или квантовомеханическим путем.

Радиусы атомов и ионов определялись многими исследователями. Первая сводка по этому вопросу была дана в 1920 г. У. Л. Брэггом. Затем радиусы были рассчитаны В. М. Гольдшмидтом, а позднее — Л. Полингом. Поскольку данные двух последних авторов оказались близкими, в геохимии получила признание система радиусов Гольдшмидта — Полинга.

Необходимо отметить, однако, что в 1969 г. появилась работа В. И. Лебедева, в которой он предложил новую систему радиусов атомов и ионов, существенно отличающихся для многих элементов от радиусов Гольдшмидта — Полинга. В. И. Лебедев опирается на квантовомеханические расчеты волновых функций атомов в их основном состоянии и на данные непосредственных замеров межатомных расстояний большого числа соединений. Он приходит к выводу о том, что «радиусы атомов или ионов по линиям химической связи определяются расстояниями от центра атома (его ядра) до максимума радиальной электронной плотности валентных электронов, так как именно на этих расстояниях взаимодействие положительного поля ядра атома со связевыми электронами становится максимально эффективным» (Лебедев, 1969, с. 147).

Книга В. И. Лебедева поставила под сомнение ряд важнейших вопросов геохимии. Но, как указывает А. И. Тугаринов (1973), концепция В. И. Лебедева еще находится в стадии разработки; современная геохимия пользуется данными Гольдшмидта — Полинга о размерах радиусов атомов и ионов со всеми вытекающими отсюда следствиями.

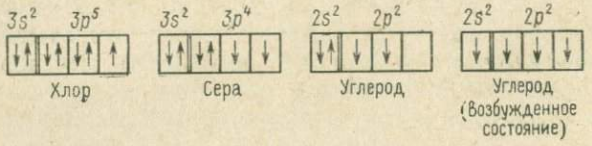
Известно, что главный вклад в образование химических связей дают электроны наружных оболочек. Эти внешние электроны называют валентными, а орбитали, на которых они находятся, — валентными орбиталями. Прочие электроны и орбитали называются атомным остовом.

В основе учения о химической связи лежат представления волновой механики, в соответствии с которыми для таких малых

тел, как электрон, нельзя с уверенностью сказать, где он находится в настоящее время и куда направляется. Можно установить только относительную вероятность его нахождения в том или ином месте и наличие определенного количества движения в данный момент времени. Любая система: молекула, атом, электрон — в свободном пространстве описывается функцией состояния, или волновой функцией, которая зависит от координат всех частиц, образующих систему. Физический смысл волновой функции для электрона заключается в том, что она определяет вероятность нахождения его в данной точке, являясь мерой электронной плотности — числа электронов в единице объема.

Химическая связь возникает между атомами, когда валентные электроны попадают в поле действия ядер (т. е. положительных зарядов) двух или большего числа соседних атомов; взаимодействие возможно лишь тогда, когда электроны обладают противоположно направленными спинами. Именно в этом случае происходит замыкание магнитных полей электронов и сгущение электронной плотности между ядрами. При одинаково направленных спинах атомы взаимно отталкиваются и связь между ними не образуется.

В качестве примера приведем схемы строения внешних орбиталей атомов хлора, серы и углерода, представив их в виде ячеек с обозначением направленности электронных спинов:



Из схем видно, что в основном состоянии хлор имеет один а сера — два неспаренных электрона, вследствие чего при соединении этих элементов с водородом или металлами хлор одновалентен, а сера двухвалентна. Атом углерода довольно легко переходит в возбужденное состояние — один из 2*s*-электронов занимает ячейку 2*p* — и ведет себя как четырехвалентный элемент.

При образовании химической связи электроны могут располагаться симметрично относительно ядер прореагировавших атомов (связь в этом случае называется неполярной) или быть сдвинутыми в сторону одного из них (связь получается полярной).

В настоящее время различают несколько типов химической связи.

К о в а л е н т н а я связь осуществляется при сближении атомов с одинаковой или близкой электроотрицательностью *

* По А. С. Поваренных, величину электроотрицательности (ЭО) можно найти по приближенной формуле

$$ЭО \simeq In/n + F, \qquad (1)$$

где In — потенциал ионизации; n — валентность атома; F — сродство к электрону.

9399

и сводится к перекрытию электронных облаков, в результате чего невозможно установить принадлежность электрона какому-либо одному ядру из прореагировавших атомов, поскольку электроны становятся общими. Характерная особенность ковалентной связи в ее насыщенности. Так, например, два атома водорода, соединившись друг с другом, образуют молекулу H_2, которая уже не присоединяет третьего атома водорода — силы валентности взаимно насытились.

Металлической называют химическую связь между атомами в металлах (и их сплавах). Она имеет ту же природу, что и ковалентная, но отличается некоторыми специфическими особенностями. При образовании собственно ковалентной связи электроны, ставшие общими, принадлежат тем же атомам, к которым они относились и ранее, поскольку связывающие электроны находятся в совместном пользовании двух соединившихся атомов. В металлах же все электроны принадлежат одновременно всем атомам, т. е. являются обобществленными и составляют общее «электронное облако», не закрепленное за какой-либо группой атомов. Незакрепленность электронов объясняет свойства, присущие металлам, — их высокую электрическую проводимость, ковкость, тягучесть.

Ионная связь — третья из основных типов связей — проявляется в том случае, если реагирующие атомы резко отличаются друг от друга по электроотрицательности. Предполагается, что валентные электроны тогда практически отрываются от одного атома и переселяются ко второму, вследствие чего атомы становятся разноименно заряженными ионами и притягиваются друг к другу электростатическими (кулоновскими) силами. Наиболее полно ионная связь выражена в простых бинарных соединениях щелочных металлов и галогенов (типа NaCl, NaBr, NaI и др.).

Донорно-акцепторная связь является разновидностью ковалентной связи. Известно, что когда валентная оболочка атома заполнена электронами более чем наполовину, то часть атомных орбиталей занята парами электронов с антипараллельными спинами. Эти электроны не принимают участия в связи и называются неподеленными электронами. Если валентная оболочка заполнена менее чем наполовину, то даже при максимально возможном числе неспаренных электронов часть атомных орбиталей остается незанятой — вакантной.

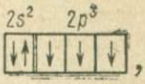
При взаимодействии атомов, один из которых имеет неподеленные электроны, а другой — вакантную орбиталь, и возникает донорно-акцепторная связь. При этом один партнер (донор) предоставляет неподеленную пару электронов, другой (акцептор) — свою вакантную орбиталь.

В конечном счете получается полярная ковалентная связь с результирующим положительным зарядом на доноре и с отрицательным — на акцепторе.

В качестве примера донорно-акцепторного взаимодействия можно привести образование иона аммония

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+.$$

В молекуле NH_3 азот, строение внешней орбиты которого имеет вид



ковалентно связан с тремя атомами водорода; у него остается одна неподеленная электронная пара. Акцептором этой пары служит протон H^+ с вакантной орбиталью. В результате получается тот же конечный эффект, что и в случае обычной ковалентной связи: образуется общая пара электронов с противоположной ориентацией спинов. Но путь образования — иной, вследствие того что во взаимодействии участвовали донор электронов (азот) и акцептор их (водород).

Ван-дер-ваальсовыми принято называть особые силы, действующие между молекулами при их сближении. По природе эти силы могут быть: 1) дипольными, когда молекулы поляризованы, имеют определенный дипольный момент, а при сближении разноименные концы диполей притягиваются друг к другу; 2) индукционными, когда при сближении полярных и неполярных молекул первые вызывают (индуцируют) временный диполь у неполярных молекул, благодаря чему возникают силы взаимного притяжения; 3) дисперсионными, когда при вращении электронов вокруг ядер и колебательных движений самих ядер образуются мгновенные диполи, способные взаимно притягиваться. Ван-дер-ваальсовы силы являются единственным видом связи в кристаллах инертных газов при низких температурах. Поскольку атомы этих газов характеризуются наличием только спаренных электронов, переход которых в возбужденное состояние требует затраты большого количества энергии, ковалентная связь для них мало вероятна. В других соединениях ван-дер-ваальсовы силы составляют лишь небольшую часть от общей суммы химических связей.

Водородная связь означает связь между атомом водорода и двумя другими атомами X и Y, которые могут быть как различными, так и одинаковыми, но обычно обладают заметной электроотрицательностью (N, O, F). В типичных случаях одно из межъядерных расстояний во фрагменте XHY близко к длине ковалентной связи (X — H), в то время как другое расстояние (Y ... H) заметно больше; их разность может достигать 1 Å.

Интересны данные об энергии различных связей. По У. С. Файфу, энергия ковалентной, ионной и металлической связей имеет близкие значения, заключающиеся в пределах

от 50 до 300 ккал/моль для разных соединений. Водородные и ван-дер-ваальсовы связи гораздо слабее, отвечают энергиям 1—10 ккал/моль.

§ 3. Агрегатное состояние вещества

Характер связи и степень упорядоченности частиц в пространстве определяют агрегатное состояние вещества — твердое, жидкое и газообразное. В качестве универсального фактора, ослабляющего связи и упорядоченность частиц, выступает теплота. Температуры плавления и кипения элементов являются функцией строения их атомов, а ходу изменения этих температур свойственна определенная периодичность: они повышаются с увеличением порядкового номера элементов. При температурах, господствующих в поверхностных геосферах, большинство химических элементов находится в виде соединений; агрегатное состояние зависит поэтому от температур плавления (кипения) последних. Мыслимы самые различные природные соединения из 92 элементов, но фактическое число их ограничено (не более 2000), что определяется главным образом неодинаковой устойчивостью соединений при заданных условиях (преимущественно температуры и давления).

Характер расположения частиц вещества в пространстве называют порядком. Различают ближний и дальний порядки. Первый определяется особенностями размещения строительных единиц — атомов, ионов и молекул, ближайших к рассматриваемой, и зависит от структуры электронной оболочки, радиуса атома (или иона), а также от типа и силы химической связи. Число ближайших соседей называют координационным числом атома или иона. Дальний порядок выражается в периодическом повторении в любом направлении одинаковых свойств вещества или, другими словами, в повторении одинаковых свойств через равные интервалы на расстояниях, намного превышающих величины атомных и ионных радиусов, вследствие чего ограничивающие поверхности вещества самопроизвольно принимают плоскогранную форму.

Твердые вещества подразделяются на кристаллические и аморфные. Среди природных твердых тел преобладают кристаллические.

Кристаллическое вещество характеризуется наличием ближнего и дальнего порядков. В кристаллах с ионной связью ближайшие соседи иона всегда имеют противоположный заряд, а в кристаллах с ковалентной и металлической связями соседями могут быть частицы того же типа, что и центральный атом. Так, в кристалле NaCl каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^-, в алмазе каждый атом углерода — четырьмя другими атомами углерода, в металлической меди у каждого атома Cu двенадцать соседей того же вида и т. д. Известно, что ряд элементов участвует в структурах в строго определенных координационных положе-

ниях, некоторые элементы могут иметь несколько характерных координационных чисел. Например, алюминий в типично высокотемпературных минералах находится обычно в четвертной координации, а в минералах, образующихся при низких температурах, он преимущественно входит в шестерную координацию.

Кристалл является трехмерной структурой. В основе его лежит пространственная решетка; места расположения в ней атомов (ионов) называются узлами решетки. Параллелепипед, многократным (периодическим) перемещением которого можно построить трехмерную структуру пространственной решетки, называется элементарной ячейкой.

Пространственные (кристаллические) решетки природных твердых тел принято разделять на типы в зависимости от характера химических связей между частицами, участвующими в строении решетки. Различают ионные (NaCl), атомные (алмаз), металлические (медь) и молекулярные (инертные газы, органические вещества) решетки.

Однако Б. Мейсон отмечает некоторую произвольность классификации решеток с учетом вида химической связи, поскольку «во многих соединениях связь имеет более или менее промежуточный характер. Так, связи кремний — кислород в кремнеземе и силикатах по своей природе являются не чисто ионными и не чисто ковалентными, а промежуточными. Структура любой твердой фазы такова, что вся система атомных ядер и электронов стремится создать постройку с минимальной потенциальной энергией. Энергия конфигурации атомов может быть рассчитана на основе принципов квантовой механики, и в соответствующих строгих математических выражениях различия между четырьмя типами химической связи не проявляются» (Мейсон, 1971, с. 84).

Современное учение о строении кристаллических веществ (минералов) основывается на системе атомных и ионных радиусов Гольдшмидта — Полинга. Минералы рассматриваются как соединения кислородных атомов со всеми другими элементами (кроме галогенов), выступающими в роли катионов. Анион кислорода настолько велик по сравнению с катионами и кларк его так высок (49,13%), что, как отмечал В. М. Гольдшмидт, мы можем всю литосферу рассматривать как упаковку кислорода, которая связывается покоящимися катионами. Удельный вес плотнейшей упаковки шарообразных кислородных ионов равен 2,03. Этот удельный вес изменяется введением в упаковку катионов.

В целом, следовательно, кристаллическое вещество оказывается весьма однообразным. Известное же разнообразие минералогического кристаллического мира, вся «минералогическая игра» сводится к различным способам заселения (имеется в виду заселение катионами) пустот в однообразной плотнейшей упаковке анионов кислорода (Белов, 1947).

В отличие от представлений о крупных анионах (кислород) и мелких катионах, о наличии плотнейшей упаковки частиц

в кристаллическом веществе, которое в связи с этим малопроницаемо для других атомов, В. И. Лебедев, опираясь на предложенную им систему радиусов, говорит о крупных металлических атомах и сравнительно мелких неметаллических. Поскольку он полагает, что одни и те же атомы и ионы имеют различные радиусы по линиям прочных химических связей и по линиям отсутствия таковых, кристаллическое вещество в соответствии с его концепцией оказывается более «ажурным», а следовательно, и более проницаемым для других атомов. Такой вывод, пишет он, хорошо согласуется с явлениями диффузии в эксперименте и метасоматоза в природе.

Весьма важной величиной, характеризующей кристалл, является энергия кристаллической решетки, под которой понимают работу, нужную для того, чтобы разорвать грамм-молекулу вещества на составляющие ее части и удалить их на бесконечное расстояние друг от друга, или, иначе говоря, это энергия, которая выделяется, когда изолированные частицы (ионы, атомы, молекулы) соединяются и образуют решетку кристаллического вещества. Поскольку кристаллические решетки природных минералов по характеру связей нередко являются смешанными, энергия решетки представляет собой сложную величину и вычисляется различными методами.

Наиболее простой метод нахождения энергии ионной кристаллической решетки дал А. Е. Ферсман. Основываясь на том, что энергетическая характеристика прочности ионной решетки связана прямой пропорциональностью с валентностью и обратной — с радиусом ионов, он показал, что энергия решетки является аддитивной величиной и складывается из паев энергии, вносимых ионами при кристаллизации. Мерилом количества энергии служит энергетический коэффициент (ЭК) — пай энергии, который вносит каждый ион в гетерополярное соединение при его образовании из ионов, находящихся в бесконечности.

С помощью ряда допущений А. Е. Ферсман вычислил ЭК многих ионов, благодаря чему стало возможным определение энергий кристаллических решеток (U, ккал) минералов по формуле

$$U = 256{,}1\,(a\text{ЭК}_1 + b\text{ЭК}_2 + \ldots + n\text{ЭК}_n), \qquad (2)$$

где 256,1 — коэффициент для перевода ЭК из условных единиц в килокалории; $\text{ЭК}_{1,2}, \ldots, n$ — энергетические коэффициенты ионов, участвующих в соединении; a, b, $\ldots$, n — число этих ионов. Величины ЭК отдельных ионов приведены в табл. 2.

Необходимо отметить, что метод использования ЭК, возможный только применительно к ионным решеткам, следует рассматривать как приближенный, поскольку каждому иону, вне зависимости от сочетания его с другими ионами, всегда приписывается строго определенный пай энергии, хотя в действительности это не совсем верно (Лебедев, 1957). В табл. 3 приведены энергии решеток,

Таблица 2

Значения энергетических коэффициентов некоторых ионов

Анион	ЭК	ЭК×256,1	Катион	ЭК	ЭК×256,1
PO_4^{3-}	1,50	384	Fe^{3+}	5,15	1320
CO_3^{2-}	0,78	200	Al^{3+}	4,25	1265
SO_4^{2-}	0,70	180	Mo^{2+}	2,10	538
Cl^-	0,25	64	Ca^{2+}	1,75	448
Br^-	0,22	56	Na^+	0,45	115
I^-	0,18	46	K^+	0,36	92

вычисленные различными способами. Из таблицы видно, что результаты дают близкий порядок цифр; в значительной мере это связано с простотой строения взятых бинарных соединений.

Таблица 3

Энергия кристаллических решеток (U, ккал), вычисленная различными способами

Соединение	По М. Борну	По А. Ф. Капустинскому	По А. Е. Ферсману
NaCl	183,3	183,6	179,3
KBr	155,6	155,6	148,5
FeO	952,7	952,7	940,0
Al_2O_3	3872,0	4065,0	3726,0
β-кварц	3042,0	3594,0	2996,0
SnO_2	2731,0	2983,0	2817,0
CaF_2	617,8	643,0	638,0
ZnS	748,0	797,3	858,0

От величины энергии кристаллической решетки (а для ионных решеток — от величины ЭК ионов) зависят многие свойства минералов: механическая и термическая стойкость их, приуроченность к определенным геосферам и т. д. Для понимания гидрогеохимических процессов весьма существенна зависимость от энергии решеток растворимости минералов.

В табл. 4 показано закономерное уменьшение растворимости трех соединений кальция по мере роста ЭК анионов, с которыми кальций связан. Однако зависимость физической величины растворимости от энергии решеток не прямая. Например, NaCl растворяется хуже, чем $CaCl_2$, хотя ЭК Na (92 ккал) гораздо ниже, чем ЭК Ca (448 ккал). Это связано с тем, что физическая величина растворимости является функцией многих факторов (а не только ЭК), вследствие чего она не может быть вычислена и определяется опытным путем.

Таблица 4

Растворимость некоторых соединений кальция (при нормальных условиях в дистиллированной воде)

Соединение	Растворимость, г/л	ЭК × 256,1			
		Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
$CaCO_3$	0,006	448	64	180	200
$CaSO_4$	2,0				
$CaCl_2$	745,0				

Кроме кристаллического твердые тела могут иметь *аморфное* * состояние. В отличие от кристаллов аморфные тела характеризуются наличием только ближнего порядка между частицами. Дальний порядок в аморфных телах отсутствует, поэтому ограничивающие их поверхности искривлены; они не имеют определенной температуры плавления; при нагревании постепенно размягчаются, вязкость уменьшается; свойства их одинаковы во всех направлениях — они изотропны. Аморфные тела возникают при различных условиях. Например, при быстром охлаждении силикатных расплавов устойчивое твердое (кристаллическое) состояние не достигается, а образуются стекла (очень вязкие жидкости). При быстром же подкислении силиката натрия выпадает желатиноподобный осадок гидратированного кремнезема, который при высушивании превращается в аморфное вещество. В обоих примерах силы, определяющие дальний порядок, — плоскогранные поверхности твердых кристаллических тел, — оказываются ослабленными (по-видимому, из-за быстроты образования твердого тела).

Природные твердые тела (минералы) весьма неодинаково распространены на нашей планете, что зависит главным образом от неравномерности распространения элементов, участвующих в их строении, а также от химических свойств элементов. А. Е. Ферсман, основываясь на величине кларков, произвел расчет примерного количественного минералогического состава земной коры (%):

Полевые шпаты	54,0
Мета- и ортосиликаты	15,0
Кварц, опал, халцедон	12,0
Вода	9,0
Магнетит и гематит	3,0
Слюды	3,0
Кальцит	1,5
Глины	1,5
Прочие минералы	1,0

* В физике твердыми телами называют только тела кристаллические. Аморфные, хотя они и могут быть твердыми в обыденном смысле, рассматриваются как очень вязкие жидкости.

Отсюда видно, что около 90% минералов относится к группе силикатов, в строении которых главная роль принадлежит двум наиболее распространенным элементам — кислороду и кремнию. Все прочие минералы играют подчиненную роль.

А. С. Поваренных подсчитал число собственных минеральных видов для большинства элементов Периодической системы. Влияние кларков на минералообразование особенно хорошо видно при сравнении элементов одной химической группы (табл. 5): в каждой из них наибольшее число минералов характерно для элементов с самыми высокими кларками.

Таблица 5

Весовые кларки элементов в литосфере и минимальное число самостоятельных минералов

Элемент	Кларк в литосфере	Число минералов	Элемент	Кларк в литосфере	Число минералов
Li	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	24	Be	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	47
Na	2,50	222	Mg	1,87	191
K	2,50	106	Ca	2,96	385
Rb	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	0	Sr	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$	26
Cs	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	1	Ba	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$	60
			Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	0

Помимо химических элементов, организованных в виде различных твердых минералов, состав которых подчиняется стехиометрическим соотношениям, характерна так называемая внеминеральная, или рассеянная, форма нахождения элементов. О наличии и большом значении такой формы впервые высказал мысль В. И. Вернадский в 1910 г. Затем он возвращался к этому вопросу во многих своих работах. Он писал, что земное вещество помимо всех нам известных химических соединений — определенных или неопределенных — проникнуто всегда огромным количеством атомов, не подчиняющихся тем молекулярным группировкам, которые мы для них можем представить.

Доказательством наличия внеминеральной формы существования элементов служат многочисленные химические анализы ряда неминеральных веществ, даже таких, казалось бы, чистых, как оптические кварц, флюорит, исландский шпат и т. д. В них практически всегда обнаруживаются почти все элементы Периодической системы, отнюдь не предусмотренные ни формулой химического состава данного вещества, ни явлениями изоморфизма.

Причины нахождения элемента во внеминеральной форме Н. И. Сафронов видит в проявлении закона действующих масс. Известно, пишет он, что «в силу этого закона часть исходных веществ... всегда остается непрореагировавшей вследствие замедления скорости прямых реакций образования минералов (по мере уменьшения концентрации исходных веществ) и ускорения

обратных реакций диссоциации образующихся комплексов на простые исходные вещества (по мере увеличения концентраций продуктов реакции)» (Сафронов, 1971, с. 17). Поэтому в любой замкнутой системе наряду с образовавшимися минералами должны в каком-то количестве присутствовать атомы непрореагировавших элементов. Какие это будут элементы и сколько, зависит от начальных концентраций элементов и физико-химических их особенностей.

Интересные данные приводят К. Ранкама и Т. Сахама. Изучая форму нахождения химических элементов в изверженных породах, они показали, что большинству из них присуща внеминеральная форма (табл. 6). Из таблицы видно, что только элементы с высоким кларком распространены преимущественно в минеральной форме, прочие же присутствуют в изверженных породах главным образом в рассеянном виде. Поскольку изверженные породы составляют 95% от всей массы литосферы, можно считать, что особенности поведения в них химических элементов характерны для литосферы в целом.

Таблица 6

Формы нахождения химических элементов в изверженных породах

Преобладающая минеральная	Равноминеральная и внеминеральная	Преобладающая внеминеральная
O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, C, Ti, P, S, Zr	Cr, Y, La, Ce, F, Cl, Cu, Ni, Os, Ir, Pt	Mn, Li, Be, B, Nb, Ta, Th, TR, Rb, Cs, Zn, Pb, Sn, Mo, W, U, Co, Hg, Ag, Au, As, Sb, Bi, Se, Te, Sr, Ba, V, Ge, Tl, Cd, Ga, Hf, In, Re, Ru, Rh, Pd, Br, I, N, Ar, He, Ne, Kr, Xe и др.

Наиболее сложным является вопрос о месте нахождения рассеянных элементов в твердом теле. По-видимому, они находятся в «пустых» пространствах кристаллических решеток. Такое представление хорошо увязывается с концепцией В. И. Лебедева, в соответствии с которой твердое кристаллическое вещество имеет «ажурное» строение и, следовательно, может вмещать ряд атомов чуждых данному веществу элементов.

Газообразные тела в отличие от твердых характеризуются отсутствием какого бы то ни было порядка — и ближнего, и дальнего. Атомы и молекулы газа свободно перемещаются во всех направлениях и распределяются в пространстве хаотически. Правда, это не означает, что молекулы газа вообще не образуют никаких группировок. В каждый данный момент могут возникать сочетания молекул, но их размеры обычно невелики и они быстро распадаются. Газы способны заполнять любой объем, и их границей служат стенки заключающего их сосуда.

Из кинетической теории газов следует, что частицы их испытывают за единицу времени очень большое число соударений друг

с другом. Это объясняет известный факт сравнительно медленного перемещения частиц в газах, хотя тепловые скорости движения молекул достигают сотен метров в секунду. Участвуя в миллиардах столкновений в секунду, частица непрерывно меняет направление своего движения; перемещения ее по разным направлениям в значительной мере компенсируются, вследствие чего результирующее перемещение оказывается очень небольшим, обычно не свыше нескольких миллиметров в секунду. Именно в связи с этим наблюдается медленное распространение запаха пахучего вещества при отсутствии передвижения масс воздуха.

Известно, что в сравнительно небольших (до нескольких кубических метров) объемах газов плотности, а следовательно, и количества молекул в каждой единице объема одинаковы. Однако в больших (порядка кубических километров) объемах равномерность распределения молекул в пространстве нарушается действием силы тяжести. Поэтому, например, в атмосфере Земли давление довольно резко убывает с увеличением высоты над ее поверхностью.

Физическое состояние вещества зависит от температуры и давления, и при определенной температуре любое вещество может перейти в газообразное состояние. Но в верхних оболочках Земли в газообразном состоянии находится сравнительно небольшое число химических элементов и их соединений. К ним относятся H_2, He, N_2, O_2, Ne, Ar, Kr, Xe, NH_3, CH_4, H_2S, CO_2, SO_2, N_2O, NO, CO, HCl, HF и некоторые другие. Перечисленные газы существенно отличаются друг от друга строением частиц. Благородные газы (He, Ar, Ne и др.) находятся преимущественно в атомарном состоянии, поскольку они не способны в условиях атмосферы Земли к проявлению химической связи. Азот, кислород, метан и др. образуют молекулы, в основе которых лежат неполярные ковалентные связи. Наконец, углекислый газ, сероводород, хлористый водород и др. характеризуются полярными молекулами. Такое различие обусловливает неодинаковое поведение газов при соприкосновении с растворителями (в частности, с водой); наиболее высокую растворимость имеют газы с полярным строением молекул.

Природные газы на нашей планете присутствуют или в свободном виде, образуя атмосферы Земли (надземную и подземную), или в сорбированном, связанном с горными породами, или в растворенном в природных жидкостях (воде и нефти).

Ж и д к и е тела по своему строению занимают промежуточное положение между твердыми и газообразными. Для них характерен ближний порядок, который выдерживается на расстояниях, не превышающих размеры нескольких молекул. Отдельные молекулы или группы их сохраняют способность к свободному перемещению. Однако при соответствующих условиях жидкости имеют собственную поверхность, которая может быть искривленной, как, например, в капле. Связано это с тем, что молекулы в жидкостях

располагаются значительно ближе друг к другу, чем в газах, и большую роль в них играют ван-дер-ваальсовы силы. Для молекулы, находящейся внутри жидкости, равнодействующая ван-дер-ваальсовых сил равна нулю. В поверхностном слое появляются равнодействующие, направленные внутрь жидкости и по ее поверхности. Следовательно, к каждой молекуле поверхностного слоя жидкости приложена вертикальная сила, стремящаяся втянуть молекулу во внутренние слои жидкости; эту силу называют поверхностным давлением. Горизонтальная составляющая вызывает стремление жидкости сократить свою поверхность (т. е. прийти к минимуму свободной энергии); эту силу называют поверхностным натяжением.

Различное сочетание величин поверхностного давления и натяжения у жидкостей приводит к неодинаковому эффекту их поведения на границе раздела жидкость — твердое тело. Есть жидкости, у которых поверхностное натяжение исключительно велико (ртуть); они не смачивают твердое тело, а в тонких трубках искривление их поверхности имеет выпуклую форму (выпуклый мениск). Другие жидкости (вода), характеризующиеся очень высоким поверхностным давлением, смачивают твердое тело, в тонких трубках образуют вогнутые мениски; им свойственно связанное с этим явление капиллярного поднятия.

В термодинамических условиях верхних оболочек Земли для большинства химических элементов и их соединений жидкое состояние не типично. Распространены лишь две природные жидкости — вода и нефть, в составе которых принимают участие три основных элемента (H, O и C). Вода образует особую оболочку Земли — гидросферу, нефть развита локально.

Необходимо отметить, что подразделение веществ на три рассмотренных состояния: твердое, газообразное и жидкое — верно лишь для верхних геосфер.

§ 4. Живое вещество и органические соединения

Живым веществом В. И. Вернадский назвал всю совокупность живых организмов, их общую массу, воздействующую на окружающую среду. Живое вещество представляет собой особый вид организации химических элементов. Главное его свойство — это способность к метаболизму, т. е. созданию и отмиранию клеток, и к эволюции.

Основная масса любого живого организма состоит из сравнительно ограниченного числа химических элементов. По А. П. Виноградову, такими элементами являются (в вес. %): O — 70, C — 18, H — 10, Ca — 0,5, K — 0,3, N — 0,3, Mg — 0,07, P — 0,07, S — 0,05, Cl — 0,04, Na — 0,02, Fe — 0,02. В сумме они составляют 99,4%. Среди прочих в организмах найдены практически все элементы Периодической системы, но содержания их обычно не превышают 10^{-3}%, часто — 10^{-5}%.

Как отмечает Б. А. Гаврусевич (1968), главную массу живого вещества составляют те химические элементы, которые легко образуют газовую фазу или воднорастворимые соединения. В связи с этим нет прямой и постоянной зависимости между составом организмов и кларками химических элементов в целом. Так, несмотря на огромное количество в земной коре Si, Al, Ti, Zr и др., в живом веществе их ничтожно мало, поскольку они не образуют легкорастворимых соединений. В то же время C, N, P и др., гораздо менее распространенные в земной коре, дают многочисленные воднорастворимые вещества и поэтому они играют большую роль в жизни живых существ.

Химические элементы в живых организмах образуют ряд сложных органических соединений: спирты, жирные кислоты, аминокислоты и др., — из которых формируются еще более сложные вещества: углеводы, белки, жиры, нуклеиновые кислоты. Для всех организмов характерно одно главное свойство — присутствие белка.

Общая масса живого вещества на Земле в настоящее время составляет около 10^{11} т, число видов порядка $2 \cdot 10^6$ (Тугаринов, 1973). Область нашей планеты, в которой существует жизнь, называется биосферой. Как полагают, биосфера охватывает атмосферу до высоты примерно 1000 км, всю гидросферу и прослеживается в литосфере до глубин, где давления достигают 600 атм ($60{,}795 \cdot 10^6$ Па), а температура $+100°$ С. Однако оптимальные условия для жизни создаются в гораздо более узкой зоне, в которой удачно сочетаются вода, воздух и солнечная энергия, необходимые для развития жизни.

Значение биосферы в процессах перераспределения химических элементов исключительно велико, хотя по сравнению с массой вещества других геосфер ей принадлежит резко подчиненная роль (в отн. ед.):

Литосфера	720 000
Гидросфера	69 100
Атмосфера	300
Биосфера	1

Биосфера является зоной высокой геохимической активности. В. И. Вернадский, основоположник весьма важной отрасли естествознания — биогеохимии, выдвинул следующие положения о роли живого вещества в истории Земли:

1. В течение всего геологического времени не наблюдалось эпох, лишенных жизни.

2. Современное живое вещество генетически связано с живым веществом всех прошлых геологических эпох.

3. В течение геологического времени не было резкого изменения влияния живого вещества на окружающую его среду, т. е. в общем наблюдался тот же средний химический состав живого вещества и земной коры, какой наблюдается и в современную эпоху.

4. Живое вещество захватывает значительную часть атомов химических элементов. Под его влиянием атомы находятся в непрерывном и интенсивном движении. Из них постоянно создаются миллионы разнообразнейших соединений. Этот процесс длится без перерыва около 2 млрд. лет, от архея и до настоящего времени.

5. Живые организмы не второстепенные участники геологических процессов, а важный фактор миграции элементов. Геологический эффект каждого отдельного живого организма мал, но в сумме большое число организмов в земной коре, действующих в течение бесконечно большого времени, дает огромный эффект.

С момента гибели живых существ начинается сложная эволюция органического вещества, заключающаяся в изменении его состава. Процесс этот также идет с участием живых организмов (микроорганизмов и др.) и протекает по-разному в зависимости от условий среды — при свободном доступе кислорода или при его отсутствии. В ходе разложения органической массы вплоть до ее окончательной минерализации возникает множество различных органических соединений.

Основными хранителями органического вещества являются осадочные отложения. В них присутствует около $3{,}8 \cdot 10^{15}$ т органики; подавляющая часть этой массы ($3{,}6 \cdot 10^{15}$ т) приходится на глинистые породы, где органическое вещество находится в тонкорассеянном состоянии. Локальное развитие имеют скопления углей и нефти. В настоящее время установлено более 500 природных органических соединений. Среди них выделяются следующие группы (Дегенс, 1967): аминосоединения (белок и др.); углеводы (различные сахара и др.); липиды, изопреноиды и стероиды (жиры, жирные кислоты и др.); гетероциклические соединения (входят в состав нефтей, из химических элементов кроме углерода и водорода в них весьма характерны кислород, азот, сера); фенолы, хиноны и родственные им вещества (образуют молекулярный скелет многих растительных продуктов); углеводороды, асфальты и родственные им вещества (являются основными компонентами нефтей).

Большинство органических соединений имеет кристаллическую структуру. Это так называемые молекулярные кристаллы, для которых типичны ван-дер-ваальсовы (преимущественно) или водородные связи между молекулами. Упаковка их осуществляется по принципу «выступ к впадине», т. е. «выступ» одной молекулы приходится на «впадину» другой. Благодаря этому органические структуры обычно характеризуются большим координационным числом (чаще всего 12 и даже 14) и отличаются плотнейшей упаковкой (Китайгородский, 1971).

Роль живого вещества и тесно связанных с ним органических соединений исключительно велика в миграции химических элементов. Поэтому они являются объектами изучения самостоятельных научных дисциплин — биогеохимии и органической геохимии.

* * *

Обобщая изложенные данные, применительно к верхним оболочкам Земли можно сделать следующие выводы:

1. Химические элементы, в силу особенностей своего строения весьма неравномерно распространенные на земном шаре, присутствуют в верхних геосферах в различном агрегатном состоянии, отличающемся неодинаковой степенью организованности элементов, образующих соединения или рассеянных в горных породах.

2. Среди неорганической природы с учетом химических связей элементов и степени упорядоченности частиц в пространстве состояние вещества изменяется от практически полностью неупорядоченного расположения частиц в газе до «полного» их порядка в твердом теле; жидкости занимают промежуточное положение.

3. Подавляющее число атомов химических элементов организовано в виде твердых тел — минералов с присущей им преимущественно кристаллической структурой. В строении минералов главная роль принадлежит ограниченному количеству химических элементов, обладающих наиболее высокими кларками. Прочие или присутствуют в виде изоморфных примесей, или рассеяны в твердом теле; последние не участвуют в строении кристаллических решеток твердых тел. Одна из основных констант твердого кристаллического тела — энергия кристаллической решетки — колеблется в очень широком диапазоне, в связи с чем твердые тела имеют неодинаковую способность разрушаться и переходить в водный раствор.

4. Сравнительно небольшое число химических элементов организовано в виде газообразных тел. К ним относятся элементы как с высокими, так и с низкими кларками. Газам присуще отсутствие структуры, они находятся или в атомарном, или в молекулярном состоянии. Молекулы разных газов отличаются степенью полярности. Выделяются полярные и неполярные газы, характеризующиеся неодинаковой способностью переходить в водный раствор.

5. Весьма ограниченное число химических элементов организовано в виде природных жидких тел, представленных водой и нефтью. Особенности строения и свойства воды, пользующейся региональным распространением, подробно описываются в следующей главе; нефть в данной книге не рассматривается.

6. Наиболее сложной организацией химических элементов характеризуются живое вещество и связанные с ним органические соединения. Несмотря на отсутствие растворимости у живых существ и малую массу, роль их в гидрогеохимических процессах — разрушении ряда химических соединений с переводом их в раствор, рассеянии элементов на одних участках и концентрации в пределах других — чрезвычайно велика.

Глава II

ВОДА, ЕЕ АНОМАЛИИ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ. ВИДЫ РАВНОВЕСИЙ

§ 1. Аномалии воды и ее строение

Под аномалиями принято понимать ряд свойств, которые отличают чистую воду от ее химических аналогов (гидридов элементов шестой группы Периодической системы) и от других жидкостей. Назовем наиболее важные аномалии:

1. Вода существует в условиях поверхности Земли в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном, что связано с особенностями ее физических свойств — аномалией точек кипения и замерзания. Зная молекулярный вес и строение вещества, температуры его кипения и замерзания, можно довольно точно предсказать температуры, при которых будут замерзать и кипеть вещества, обладающие близкими молекулярным весом и строением. Химическими аналогами воды являются H_2S, H_2Se и H_2Te. В табл. 7 приведены данные, которые показывают, что с уменьшением молекулярного веса от H_2Te к H_2S происходит закономерное понижение температур кипения и замерзания. Вода, являющаяся в этом ряду самой легкой, должна иметь наиболее низкие точки кипения и замерзания (соответственно —70 и —90° С). В таком случае в условиях земной поверхности мог бы существовать только водяной пар, а следовательно, не было бы жизни на Земле. Но вода закипает при 100° С, а замерзает при 0° С, благодаря чему и может одновременно присутствовать в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Таблица 7

Температуры кипения и замерзания воды и ее химических аналогов

Вещество	Мол. вес	t, °С	
		кипения	замерзания
H_2Te	129	—4	—51
H_2Se	80	—42	—64
H_2S	34	—61	—82
H_2O	18	+100	0

2. Твердая фаза воды — лед — имеет меньшую плотность, чем жидкая вода в интервале температур от 0 до 4° С. Это связано с тем, что в отличие от многих других веществ, при замерзании сжимающихся, вода, наоборот, расширяется и лед плавает на воде. Как «нормальное» тело вода ведет себя только после 4° С,

когда с увеличением температуры она, так же как и все прочие тела, расширяется. Таким образом, максимальная плотность воды фиксируется при 4° С. От этой точки и при охлаждении, и при нагревании вода расширяется, т. е. уменьшает плотность. Аномалия, заключающаяся в том, что лед легче жидкой воды, имеет огромное значение в жизни нашей планеты. Если бы лед оказался тяжелее воды, то в умеренных широтах озера, реки и моря промерзали бы до самого дна и в течение сравнительно короткого лета не успевали бы растаивать. А значит, были бы нарушены все основные черты современного климата (уменьшилось испарение воды, количество осадков и т. д.) и резко ухудшились бы условия жизни в водоемах. Этого, однако, не происходит, поскольку лед легче воды и по мере образования поднимается к поверхности, защищая тем самым нижние слои воды от замерзания.

3. Вода характеризуется особыми тепловыми свойствами: у нее очень высокие удельная теплоемкость, а также скрытые теплоты испарения и плавления (табл. 8). Исключительность этих свойств воды проявляется в огромном смягчающем ее влиянии на климат. Вода поглощает много тепла от Солнца, а сама сильно не нагревается. При охлаждении она обладает способностью медленно отдавать тепло, регулируя колебания температуры воздуха и, следовательно, всех связанных с температурным режимом метеорологических элементов.

Таблица 8

Тепловые свойства воды и некоторых других веществ *

Вещество	Удельная теплоемкость, кал/г	Скрытая теплота, кал/г	
		плавления	испарения
Песок	0,2	—	—
Железо	0,107	—	—
Спирт этиловый	0,535	24,9	204
Бензол	0,389	30,3	94,3
Скипидар	0,411	—	—
Вода	1,007	79,71	539,5

* Данные заимствованы из кн.: Девис К., Дэй Дж. Вода — зеркало науки. Л., Гидрометеоиздат, 1964, с. 20.

4. Воде свойственны высокие поверхностное натяжение и поверхностное давление, в силу чего капля воды стремится принять форму шара, а при соприкосновении с твердыми телами вода смачивает большинство из них. Находясь в капиллярах, вода образует вогнутый мениск, от кривизны которого (в соответствии с законом Жюрена) зависит высота поднятия воды в капилляре. Явление капиллярности чрезвычайно распространено в природе и играет большую роль. Так, благодаря этому явлению влага

проникает из почвы в растения и по коре деревьев распространяется по всему дереву; кровеносные сосуды животных (и человека) также представляют собой капилляры и с ними связаны важнейшие процессы кровообращения; капиллярность вызывает подъем влаги из глубоких слоев почвы к поверхности и увлажнение корней растений, самой почвы и пр.

5. Вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость. Последняя представляет собой число, показывающее, во сколько раз силы взаимодействия частиц (ионов) какого-либо вещества уменьшаются в воде по сравнению с силами их взаимного притяжения в пустоте. При нормальных условиях диэлектрическая проницаемость воды равна 80—81. Для сравнения можно указать, что у других жидкостей диэлектрическая проницаемость изменяется от 10 до 50, а у некоторых не превышает 2—2,5. Высокая диэлектрическая проницаемость воды обусловливает ее универсальность как растворителя. Поэтому природная вода всегда представляет собой раствор соединений самых различных элементов, что обеспечивает широкие возможности ее практического использования — для водоснабжения, орошения, лечебных целей, в качестве сырья для добычи некоторых элементов и т. д.

Все перечисленные аномалии и ряд других зависят от особенностей строения воды.

Структура* воды в настоящее время не может считаться до конца расшифрованной и понятой. Проблема охватывает вопросы, связанные со строением молекул воды и агрегатов, образованных молекулами. Строение молекулы воды установлено достаточно точно, выявлено и наличие агрегатов. Однако структура, характер и число связей, участвующих в формировании агрегатов, пока еще окончательно не выяснены. Причина заключается прежде всего в отсутствии надежных методов изучения структуры жидкостей, поскольку они (в отличие от твердых тел) не дают отчетливой картины при использовании методов рентгеноскопии, спектроскопии и др.

Представления о строении молекулы воды базируются в основном на исследовании ее газообразного состояния. Связь между атомами водорода и кислорода в молекуле ковалентная. Электронное облако молекулы имеет вид усеченного четырехлопастного винта, который может быть размещен в неправильном кубе (рис. 4, *а*). Атом кислорода находится в центре, а два атома водорода — в противоположных углах одной из граней куба. Угол H — O — H составляет около 105°. Два из шести валентных электронов атома кислорода связаны с атомами водорода. Две неподеленные пары электронов образуют ветви, протягивающиеся к углам той грани куба, которая находится против грани, занятой

---

* Для изложения представлений о структуре воды использованы работы О. Я. Самойлова (1957), А. М. Блоха (1969), Ю. В. Гурикова (1971), Г. Н. Зацепиной (1974), Д. Эйзенберга и В. Кауцмана (1975) и др.

атомами водорода. Эти ветви являются областями сосредоточения отрицательных зарядов. Они располагаются на расстоянии 0,9568 Å от положительно заряженных атомов водорода. Молекула имеет, таким образом, полярное строение (диполь) со сравнительно большой величиной дипольного момента, достигающего $1{,}8 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ (рис. 4, *б*).

Каждая молекула воды способна образовать четыре водородные связи: за счет двух пар неподеленных электронов кислорода и двух положительно заряженных атомов водорода — и таким

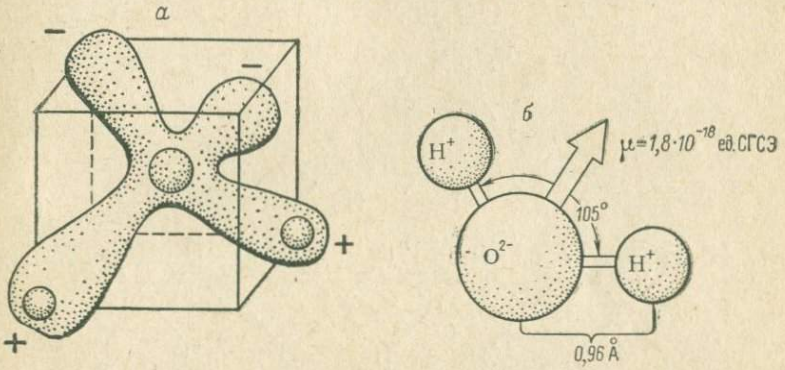


Рис. 4. Строение молекул воды (Хорн, 1972).
а — электронное облако молекулы воды; *б* — схематическое изображение структурных особенностей молекулы воды.

путем создавать агрегаты, построенные из молекул воды. Длина водородной связи равна 1,76 Å.

Известные в настоящее время гипотезы о строении агрегатов молекул воды можно разделить на две группы. Одни исследователи считают, что у молекул воды реализуются все четыре водородные связи, вследствие чего структура воды имеет тетраэдрический характер; каждая ее молекула окружена по тетраэдру четырьмя другими молекулами. Другие * полагают, что реализуются только две связи, благодаря чему молекулы воды образуют линейные цепи, основу которых составляют так называемые водородные мостики (рис. 5).

---

* Опираясь на представления квантовой механики, М. Аджено полагает, что водородные связи нельзя рассматривать как связи между отдельными атомами обособленных молекул. По его мнению, связь осуществляется с помощью водородных мостиков, которые образуют кольцевые структуры. Возможность их возникновения обеспечивается, по М. Аджено, тем, что молекулы воды способны участвовать только в двух водородных связях: одной за счет водорода, другой за счет кислорода. Кольцевые образования могут создавать агрегаты различной конфигурации из двух, трех, четырех, пяти и шести молекул воды. В воде в один и тот же момент могут присутствовать все возможные типы агрегатов, а подвижное равновесие между ними зависит от термодинамического состояния системы. Теоретические разработки М. Аджено, хотя они и подтверждаются некоторыми опытными данными, пока дальнейшего развития не получили.

Начало представлениям о тетраэдрическом характере структуры воды положили классические труды Дж. Бернала и Р. Фаулера. Эти ученые опирались на данные спектроскопии и рентгеноскопии и полагали, что воде присущи три типа расположения молекул (в зависимости от температуры): вода I — типа льда-тридимита, образует тетраэдрически координированную решетку со структурой, похожей на искаженную структуру тридимита,

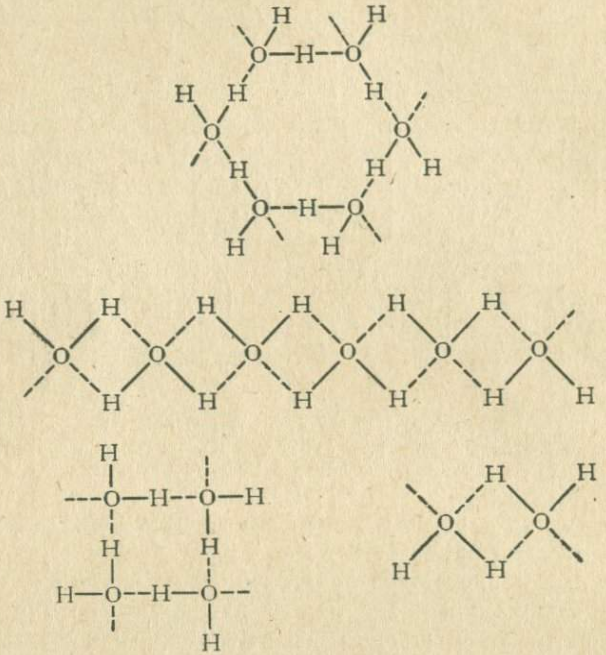


Рис. 5. Примеры молекулярных агрегатов в жидкой воде (Блох, 1969).

существует при температуре ниже 4° С; вода II — типа кварца, со структурой, напоминающей кварц, известна в интервале температур от 4 до 200° С; вода III — плотно уложенная идеальная жидкость без заметных водородных связей, существует при температуре выше 200° С.

В настоящее время большинство исследователей опираются на теорию Дж. Бернала и Р. Фаулера. Основные положения, на которых базируются их разработки, сводятся к следующему:

1. Водяной пар не имеет структуры, он состоит преимущественно из мономерных молекул воды.

2. В твердом состоянии — в виде льда — вода в высокой степени упорядочена. Как следует из изучения структуры льда (методами рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов), при атмосферном давлении кристаллы льда относятся к гексагональной системе (рис. 6). Атомы кислорода размещены в них

так же, как и атомы кремния в структуре тридимита. Каждый атом кислорода связан с четырьмя другими, расположенными по тетраэдру на расстоянии 2,76 Å от центрального атома кислорода. Таким образом, структура льда характеризуется координационным числом 4 (при максимально возможном числе 12) и является очень рыхлой, «ажурной». В ней много пустот, размеры которых даже несколько больше размеров самих молекул.

3. Жидкая вода занимает промежуточное положение между паром и льдом. Невозможность точно определить структуру

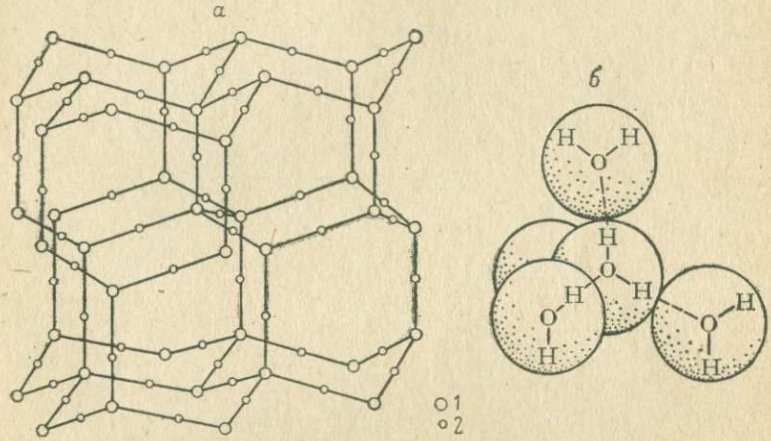


Рис. 6. Строение льда (Хорн, 1972).
а — расположение кислородных центров в структуре льда (*1* — кислород; *2* — водород); *б* — тетраэдрическое окружение молекулы воды в решетке льда.

жидкой воды с помощью современных методов исследования привела к возникновению множества теорий строения воды, которые, по выражению Р. А. Хорна, «продолжают появляться с угрожающей скоростью» (1972, с. 22). В большинстве теорий в качестве отправной точки используется структура льда. Модели, построенные на этой основе, можно разделить на две группы. В одной из них структура воды рассматривается как неоднородное образование, в другой — как однородное.

В качестве примера неоднородной модели приведем схему Фрэнка — Вина. Жидкая вода представляется им конгломератом «мерцающих кластеров (роев)», состоящих из соединенных водородными связями молекул воды («льдоподобные» ассоциаты), которые плавают в более или менее «свободной» воде (рис. 7). Вследствие кооперативной природы водородной связи, которая, образовавшись где-то в одном месте, создает благоприятные условия для возникновения новых связей и как бы распространяет саму себя через соседние молекулы, кластеры постоянно существуют в текущей жидкости. Они непрерывно образуются и разрушаются в соответствии со случайными тепловыми флуктуациями

жидкости. Время существования кластера («полужизни» его) составляет 10^{-10}—10^{-11} с, затем кластер разрушается и возникает вновь, что и обусловливает характерное для этих скоплений мерцание. Свободные и связанные молекулы координированы по-разному: первым свойственна более плотная упаковка по сравнению со вторыми.

Структурно-однородная модель жидкой воды разработана О. Я. Самойловым. Ближнюю упорядоченность в воде, т. е. вза-

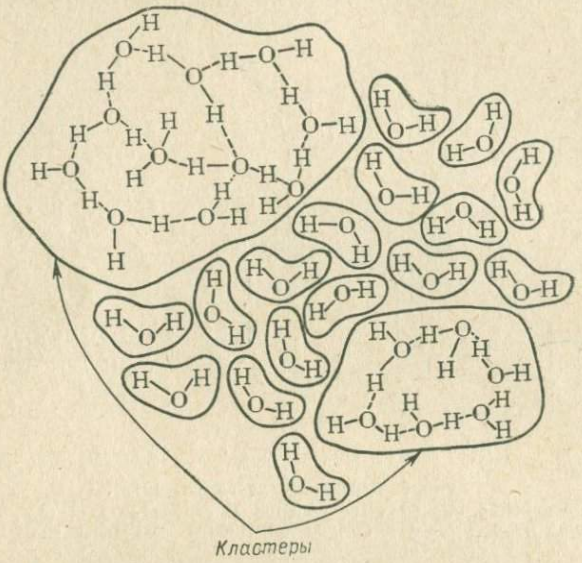


Рис. 7. Структура жидкой воды в модели «мерцающих кластеров» Фронка — Вина (Хорн, 1972).

иморасположение ее молекул в непосредственной близости друг от друга, он рассматривает как слегка нарушенный тепловым движением льдоподобный каркас, пустоты которого частично заполнены мономерными молекулами воды. Вода является, таким образом, единым целым, любые элементарные объемы которого в каждый данный момент структурно соответствуют друг другу.

Работы последних лет свидетельствуют о том, что модель О. Я. Самойлова, по-видимому, лучше всего приближается к истине и соответствует известным структурным и термодинамическим особенностям воды. Так, рентгенографические исследования М. Д. Данфорда и Х. А. Леви подтвердили, что в жидкой воде сохраняется размытый тепловым движением льдоподобный каркас с частично заполненными пустотами. По данным М. Ф. Вукса, изучение рассеяния света в воде показало, что в ней не существует значительных структурных неоднородностей и поэтому представление о воде как о конгломерате «кластеров», плавающих в «свободной» воде, не выдерживает критики; по мнению названного

автора, наиболее правдоподобной является модель О. Я. Самойлова. А. Ф. Скрышевский, резюмируя результаты теоретических и экспериментальных исследований по структуре воды, пишет: «...можно заключить, что ближний порядок в воде представляет собой синтез двух структур: а) тетраэдрической, унаследованной от льда; б) более плотной структуры, возникшей в результате перехода части молекул в полости решетки льда. Первой структуре соответствует более устойчивое состояние молекул, второй — менее устойчивое (текучее) состояние. Молекулы, находящиеся в положениях равновесия тетраэдрической структуры, образуют друг с другом водородные связи. Те из молекул, которые перешли в полости этой структуры, сравнительно слабо взаимодействуют с соседними молекулами каркаса» (1971, с. 199—200).

Структурно-однородная модель воды О. Я. Самойлова позволяет наглядно представить процессы, связанные с тепловым перемещением частиц воды. Известно, что тепловое движение частиц жидкости состоит в основном из колебаний, вращательных движений около каких-то временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного положения в другое. Скачкообразные движения называют трансляционными, по своей сущности они соответствуют явлению самодиффузии частиц жидкости. Движения эти имеют характер активированных скачков, поскольку положения равновесия частиц жидкости окружены сравнительно большими потенциальными барьерами, для преодоления которых молекула должна обладать достаточной энергией — энергией самодиффузии.

По О. Я. Самойлову, в воде самодиффузия происходит главным образом по пустотам ее структуры. Сойдя благодаря трансляционному движению с положений равновесия, молекулы воды попадают в пустоты льдоподобных структур и остаются там какое-то время, пока вновь не приходят в трансляционное движение. Молекулы воды, попавшие в пустоты льдоподобных структур, энергетически не эквивалентны молекулам, находящимся в каркасе, поскольку первым соответствуют разорванные водородные связи.

В воде следует рассматривать не менее четырех типов активированных скачков, так как существует по крайней мере два четко различных положения равновесия: в узлах льдоподобных каркасов и в их полостях. Молекулы воды из решетки каркаса могут перейти в другой его узел или попасть в полость. Из полости они могут либо переместиться в другую полость, либо вернуться в узел каркаса. Динамика активированных скачков изучена при помощи метода нейтронного рассеивания. Установлено, что частицы перемещаются из одного положения в другое относительно редкими скачками.

В дальнейшем изложении мы будем придерживаться структурно-однородной модели воды О. Я. Самойлова и рассмотрим с ее учетом равновесия воды и некоторые особенности строения водных растворов.

§ 2. Равновесие «ассоциаты ⇄ мономеры»

В каждый данный момент в воде существует подвижное равновесие между ассоциатами молекул воды, обладающими водородной связью, расположенными в узлах льдоподобной решетки, и мономерными молекулами, находящимися в полостях решетки, не имеющими водородной связи. Равновесие можно записать в виде следующей схемы:

Ассоциаты ⇄ мономеры
(есть водородная связь) (нет водородной связи)

Сдвиг равновесия в ту или другую сторону зависит от многих факторов; весьма большое значение имеют температура и давление.

Влияние температуры изучено рядом авторов. Известно, что во льду все 100% молекул воды обладают водородной связью. Плавление сопровождается разрушением кристаллической решетки льда и разрывом водородных связей. Естественно, что происходящая структурная перестройка требует затраты большого количества энергии, вследствие чего проявляется одна из важных аномалий воды (льда): она имеет высокую скрытую теплоту плавления.

Молекулы воды при плавлении переходят из гексагональной упаковки, свойственной льду, в более плотную тетраэдрическую модификацию, у которой молярный объем примерно на 20% меньше. Одновременно нормальное для жидкого состояния расширение обусловливает увеличение объема на 10%. Суммарный эффект приводит к снижению молярного объема воды в момент ее плавления примерно на 10%, благодаря чему увеличивается плотность воды. Отсюда аномалия воды, заключающаяся в большей ее плотности по сравнению со льдом.

Две различные тенденции проявляются и при дальнейшем повышении температуры воды. До 4° С освобождающиеся от водородных связей молекулы воды приобретают способность к более интенсивному перемещению, возрастает вероятность их попадания в полости льдоподобного каркаса, что приводит к уменьшению объема воды и повышению плотности; последняя становится максимальной при 4° С. При температуре выше 4° С процесс заполнения пустот уже не компенсирует увеличения объема воды за счет роста интенсивности теплового молекулярного движения; в результате объем воды становится больше, а плотность уменьшается и вода ведет себя как все прочие тела, расширяясь с увеличением температуры (Блох, 1969).

Разрушение льдоподобных структур по мере дальнейшего возрастания температуры происходит медленно:

Температура, °С	0	50	100
Число молекул с водородными связями, %	52,8	38,5	35,2

Полный разрыв водородных связей и переход всех молекул воды в мономерное состояние, по данным различных авторов, осуществляются при температуре свыше 200°.

Весьма своеобразно проявляется влияние давления на структуру воды. Известны две тенденции:

1) увеличение давления ограничивает тепловое движение молекул любого вещества (в том числе и воды), что приводит к возрастанию вязкости;

2) применительно к воде, структура которой имеет большое количество пустот, увеличение давления должно способствовать снижению вязкости, поскольку повышение давления повлечет за собой частичное разрушение «ажурной» структуры воды.

Экспериментальные исследования показывают, что суммарный эффект воздействия давления зависит от температурных условий. При низких температурах (примерно до 30° С) интенсивность трансляционного движения молекул воды сравнительно невелика. Поэтому увеличение давления воздействует главным образом на структуру воды, разупорядочивая ее, вследствие чего вязкость воды снижается. При температурах выше 30° С разрушающий эффект давления уже не компенсирует его воздействия на тепловое движение частиц воды; скорость движения последних достаточно высока, а возрастающее давление уменьшает ее, благодаря чему вязкость увеличивается.

Таким образом, подвижное равновесие воды ассоциаты $\rightleftarrows$ мономеры, в значительной степени зависящее от температуры, сдвигается в условиях низких температур в левую сторону и вызывает тем самым эффект уменьшения вязкости при росте давления. В области повышенных температур, когда равновесие сдвинуто вправо, увеличение давления приводит к возрастанию вязкости. Последняя поэтому является переменной величиной и зависит от степени разрушенности структуры воды. В пределе она переходит в постоянную величину и становится наибольшей в момент, когда структура воды практически не разрушена, и наименьшей при полном разрушении структуры (Бондаренко, 1973).

Весьма интересно влияние структуры воды на диэлектрическую ее проницаемость. Оно связано прежде всего с полярным строением молекул воды, вследствие чего в воде создается электрическое поле. Однако, как подчеркивает Ю. В. Гуриков, величина дипольного момента находится в прямой зависимости от степени упорядоченности расположения молекул воды в ее структуре, т. е. от наличия водородных связей. Образование водородной связи между молекулами воды эквивалентно появлению диполя, положительный конец которого располагается на протоне, а отрицательный — в центре деформированного электронного облака, создаваемого парой неподеленных электронов атома кислорода. Значительно возросший при этом дипольный момент молекул воды приводит к одновременному увеличению поляризации

последней, а значит, и к увеличению способности к растворению. Отсюда универсальность воды как растворителя, определяющаяся существованием водородной связи, а не только полярностью ковалентной связи O—H в молекуле воды, которая сравнительно невелика.

Поскольку диэлектрическая проницаемость воды зависит от степени упорядоченности ее структуры, т. е. от состояния подвижного равновесия ассоциаты $\rightleftarrows$ мономеры, влияние температуры на величину диэлектрической проницаемости весьма существенно: по мере роста температуры диэлектрическая проницаемость падает, а значит, уменьшается и растворяющая способность воды. В пределе, когда равновесие полностью сдвинуто в сторону мономеров, лишенных водородной связи, диэлектрическая проницаемость становится минимальной (не более 2—3) и одновременно резко понижается растворяющая способность воды. Вода при этом по физическим свойствам приближается к своим химическим аналогам: H_2S, H_2Se и H_2Te, которые не обладают водородной связью.

При понижении температуры диэлектрическая проницаемость увеличивается, а следовательно, растет растворяющая способность воды. Она максимальна у льда, который характеризуется наиболее упорядоченной структурой и 100%-ным содержанием водородных связей.

Таким образом, отчетливо видно несоответствие между теоретическими предпосылками о растворяющей способности воды и фактическими данными, которые говорят о преимущественном увеличении для многих веществ их растворимости с ростом температуры. Главная причина, по-видимому, заключается в том, что физическая величина растворения любого тела является сложной функцией, зависящей от ряда факторов: теплового движения молекул растворяющегося тела, диссоциации, взаимной поляризации, способности элементов к комплексообразованию и т. д. Поэтому у каждого соединения оказывается своя величина физической растворимости, которую трудно предсказать. Многие соединения лучше растворяются в горячей воде, чем в холодной, хотя, опираясь только на поведение диэлектрической проницаемости воды, следовало бы ожидать обратного эффекта.

Поскольку диэлектрическая проницаемость воды зависит от температуры (уменьшаясь с ее ростом) и от давления, представляет интерес значение этой величины в близ- и надкритическом состояниях воды, т. е. в условиях больших глубин, где температуры превышают 374° C, а давление 220 бар ($2{,}2 \cdot 10^7$ Па). По данным Е. У. Франка (1971), диэлектрическая проницаемость с глубиной довольно резко уменьшается. При 500° C и 1000 бар (10^8 Па) она равна примерно 8—9. Эти результаты свидетельствуют о том, что водородная связь все еще играет роль в структуре воды при надкритической ее температуре и высоком давлении. Не вполне ясен лишь вопрос о доле участия в надкритической воде структу-

рированных агрегатов; Е. У. Франк полагает, что количество их в общем невелико.

Несмотря на уменьшение растворяющей способности воды в области высоких температур и давлений, экспериментальный материал свидетельствует о том, что физическая величина растворимости многих веществ сильно возрастает в этих условиях (табл. 9). По-видимому, такое явление в значительной мере связано со структурными изменениями самих растворяющихся веществ, образующих более растворимые формы.

Таблица 9

Растворимость некоторых соединений в воде при атмосферных и сверхкритических параметрах (Блох, 1969)

Соединение	Растворимость, г/100 г воды	
	Атмосферные условия	500 °С и 1000 бар (10^8 Па)
Al_2O_3	Нерастворим	0,18
SiO_2	Мало растворим	260,00
$CaCO_3$	То же	12,00
Na_2SO_4	52,90	430,00

§ 3. Ионное равновесие воды

Для воды характерно ионное равновесие. Молекулы воды диссоциируют на ионы в соответствии со схемой *

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Опираясь на закон действующих масс, можно написать

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}. \qquad (3)$$

Вследствие того, что концентрация молекул воды, распавшихся на ионы, по сравнению с общим их количеством крайне мала, величину $[H_2O]$ можно считать постоянной. Тогда из выражения (3) получим

$$K\,[H_2O] = [H^+]\,[OH^-]. \qquad (4)$$

Левая часть выражения (4) представляет собой так называемое ионное произведение воды ($K_в$). Оно равно

$$K_в = [H^+]\,[OH^-]. \qquad (5)$$

Величина ионного произведения воды в значительной мере зависит от температуры, в меньшей — от давления. По данным Х. С. Харнеда и Б. Б. Оуэна (табл. 10), ионное произведение изменяется

* Правильнее писать не H^+, а H_3O^+, поскольку ион водорода в водном растворе гидратируется, образуя ион гидроксония H_3O^+, но для простоты будем пользоваться обозначением H^+.

Таблица 10

Величина ионного произведения воды ($K_в \cdot 10^{-14}$) при различных температурах (Алекин, 1970)

t, °С	$K_в$	t, °С	$K_в$	t, °С	$K_в$
0	0,1139	25	1,008	45	4,018
5	0,1846	30	1,469	50	5,474
10	0,2920	35	2,089	55	7,297
15	0,4505	40	2,919	60	9,614
20	0,6809				

от $0{,}1139 \cdot 10^{-14}$ при 0° С до $9{,}614 \cdot 10^{-14}$ при 60° С, т. е. примерно в 85 раз. При $t = 22°$ С и атмосферном давлении $K_в = 10^{-14}$. Поскольку в чистой воде количество ионов водорода и гидроксила одинаково, можно написать

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}.$$

Концентрации ионов H^+ и OH^- из-за очень малой их величины принято выражать в виде логарифмов, взятых с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pOH = -\lg [OH^-].$$

Очевидно, что в чистой воде при так называемых нормальных условиях $pH = pOH = 7$; реакция является нейтральной.

Большой интерес представляет величина ионного произведения воды в близ- и надкритических условиях, т. е. при высоких температурах и давлениях. Поскольку $K_в$ возрастает с увеличением этих параметров, вероятно, в близ- и надкритических состояниях $K_в$ должна достигать высоких значений.

С. Д. Хаманн показал, что в проведенном им эксперименте при $t = 1250°$ С и давлении 200 кбар ($2 \cdot 10^{10}$ Па) удельная электропроводность чистой воды повысилась в сотни миллионов раз, и предположил, что это обусловлено увеличением ионного произведения воды по крайней мере на 12 порядков. Аналогичные результаты описывает Е. У. Франк. По его данным, при температуре 1000° С и давлении 100 кбар (10^{10} Па) $K_в$ составило 10^{-2}—10^{-1} и вода по электропроводности приблизилась к насыщенным растворам щелочных хлоридов.

Следовательно, диссоциация воды в условиях больших глубин резко увеличивается, и вода может присутствовать на таких глубинах преимущественно в виде ионов H^+ и OH^-.

Необходимо отметить, что кроме процессов спонтанной диссоциации воды на ионы имеет место возбужденная ее диссоциация в природных условиях. Последняя происходит под влиянием излучений и называется радиолизом воды. По характеру излуче-

ния, вызывающие радиолиз, могут быть самыми различными: это ускоренные электроны, рентгеновы и γ-лучи и т. д. Эффект, который они производят, зависит от мощности дозы излучения. В результате в воде появляются (Долин и др., 1973): а) гидратированный электрон и атомарный водород — короткоживущие восстановители; б) гидроксильный и гидроперекисный (HO_2) радикалы, надперекись (H_2O_3) — короткоживущие окислители; в) молекулярные продукты радиолиза воды — водород, перекись водорода и кислород.

Специфика радиолиза воды заключается в том, что при действии излучения в ней одновременно образуются частицы с противоположными свойствами — окислительными и восстановительными, которые взаимно нейтрализуют друг друга. Однако введением дополнительного акцептора (соответствующего вещества) можно придать системе либо чисто окислительные, либо чисто восстановительные свойства. Акцептор, кроме того, в ряде случаев способствует осуществлению цепных процессов — непрерывному воспроизводству частиц, участвующих в окислительных или восстановительных реакциях. Явление радиолиза воды имеет, по-видимому, большое практическое значение; на основе этого явления разрабатываются методы радиационной очистки загрязненных природных вод.

§ 4. Изотопное равновесие воды

Третий вид равновесия в воде связан с наличием в ней изотопов. Изотопный состав воды определяется существованием трех изотопов водорода и шести изотопов кислорода.

Изотопы водорода H^1 (H — протий), H^2 (D — дейтерий), H^3 (T — тритий) распространены неодинаково (Щербина, 1972): H^1 — 99,9844%, H^2 — 0,0156%, H^3 — $3{,}10^{-16}$%. Дейтерий изучен сравнительно хорошо, поскольку он широко используется в связи с термоядерными реакциями. Отношение H/D в гидросфере составляет около 6400. Дейтерий образует тяжелую воду D_2O, свойства которой отличаются от свойств H_2O (табл. 11). Как видно из таблицы, существенная разница заключается в теплотах испарения и плавления, в температурах замерзания, кипения и т. д. Неодинаковость свойств обусловливает различие в упругости водяного пара: она выше у обычной воды и ниже у тяжелой воды.

Особенно резко отличается тяжелая вода от обычной по физиологическим свойствам. Она является ядом для всего живого, так как сильно замедляет сложные биохимические реакции, происходящие в животных и растительных организмах.

Диэлектрическая проницаемость тяжелой воды лишь немногим меньше этого параметра у легкой. Однако растворяющая способность по отношению к электролитам у тяжелой воды заметно хуже, чем у обычной, тогда как неэлектролиты растворяются лучше.

Таблица 11

Некоторые физические свойства легкой и тяжелой воды (Шатенштейн и др., 1957)

Свойство	Вид воды	
	H_2O	D_2O
Молекулярный вес	18	20
Плотность при 25° С	0,9970	1,1044
Температура, °С:		
замерзания	0,0	3,81
кипения	100,0	101,43
максимальной плотности	5,98	11,23
Теплоемкость при 25° С, кал/моль	18,00	20,13
Теплота испарения (при *t* кипения), кал/моль	9719	9927
Теплота плавления (при *t* плавления), кал/моль	1436	1515
Диэлектрическая проницаемость при 25° С	78,54	78,25

В целом необходимо подчеркнуть, что специфические свойства тяжелой воды связаны с ее строением. Структура ее считается идентичной структуре обычной воды, но молекула отличается от обычной меньшим расстоянием O — D (по сравнению с O — H) при большей массе. Вследствие этого в льдоподобном каркасе молекулы тяжелой воды оказываются ближе друг к другу, благодаря чему дейтериевая связь заметно прочнее водородной. Установлено, что по мере роста температуры разница между физическими свойствами тяжелой и обычной воды начинает сглаживаться.

Тритий является радиоактивным изотопом водорода с периодом полураспада, равным 12,26 лет. Он образуется только в верхних слоях атмосферы Земли при взаимодействии космических лучей с ядрами некоторых элементов (азота, кислорода и др.). Количество трития ничтожно мало, отношение H/T составляет от 10^{17} до 10^{18}. В годы с 1952 по 1962, когда производилось интенсивное испытание термоядерного оружия, в атмосферу было выброшено большое количество искусственно образованного трития («бомбовый» тритий). После 1962 г. в связи с резким сокращением атомных взрывов идет процесс уменьшения количества «бомбового» трития в атмосфере.

Окисляясь, тритий дает молекулу воды T_2O. Поскольку масса трития в три раза превышает массу обычного водорода (протия), свойства тритиевой воды значительно отличаются от свойств воды обычной. Изученность этих свойств, однако, пока слабая; содержание тритиевой воды в гидросфере очень низкое.

Из шести изотопов кислорода: O^{14}, O^{15}, O^{16}, O^{17}, O^{18} и O^{19} — только три являются стабильными. Жизнь O^{14}, O^{15} и O^{19} измеряется секундами, поэтому они не имеют значения. Содержание стабильных изотопов кислорода равно (Щербина, 1972): O^{16} — 99,759%, O^{17} — 0,037%, O^{18} — 0,2039%.

Наибольшую роль (кроме обычного кислорода O^{16}) играет O^{18}. Соотношение O^{16}/O^{18} в среднем составляет в гидросфере около 2000. Вода H_2O^{18} распространена сравнительно широко. По данным А. И. Шатенштейна, Е. А. Яковлева и др., плотность воды H_2O^{18} достигает 1,1134 при температуре 25° С, а упругость ее пара ниже, чем у воды H_2O, и несколько выше, чем у воды D_2O.

В природной воде присутствуют все изотопы водорода и кислорода, но главную роль играют обычная вода (H_2O), дейтериевая вода (D_2O) и вода, образованная тяжелым кислородом (H_2O^{18}).

Анализ изотопного состава воды производят: плотностным приближенным методом (Шатенштейн и др., 1957), позволяющим судить о суммарном содержании тяжелых изотопов воды; фотонейтронным методом (Баранов и др., 1959), дающим возможность определять концентрацию дейтерия; масс-спектрографическим, наиболее точным методом, при помощи которого анализируются все изотопы воды.

В связи с тем, что вода океана на глубине 500 м и более весьма постоянна по изотопному составу, содержание в ней дейтерия и O^{18} принято за мировой стандарт (СМОВ, или SMOW). Единица СМОВ соответствует: D/H = 0,000158, или, в атомных процентах, 0,0158; O^{18}/O^{16} = 0,001993, или, в атомных процентах, 0,1993. При исследовании изотопного состава воды любого природного объекта поступают следующим образом:

1. Находят содержания D/H и O^{18}/O^{16} в пробе изучаемой воды; обозначают их соответственно R_1 и R_2.

2. Единицы СМОВ обозначают $RD_{\text{СМОВ}}$, $RO^{18}{}_{\text{СМОВ}}$.

3. Вычисляют относительные содержания дейтерия (δD) и тяжелого кислорода (δO^{18}) в пробе изучаемой воды

$$\delta D = \left(\frac{R_1}{RD_{\text{СМОВ}}} - 1\right) 10^2\,\%; \quad \delta O^{18} = \left(\frac{R_2}{RO^{18}_{\text{СМОВ}}} - 1\right) 10^2\,\%. \qquad (6)$$

Относительные величины могут быть положительными, что указывает на утяжеление воды данного объекта по сравнению с океанической, или отрицательными, что является следствием облегчения воды.

В Советском Союзе в качестве стандарта используется вода московского водопровода, в которой D/H = 0,0147 ат. % и O^{18}/O^{16} = 0,1970 ат. %. Относительные величины находят делением содержания дейтерия и O^{18} в исследуемой воде на стандартные числа. Так, D/H : 0,0147 = >1 и O^{18}/O^{16} : 0,1970 = >1 свидетельствуют об утяжелении воды по сравнению с водой московского водопровода; D/H : 0,0147 = <1 и O^{18}/O^{16} : 0,1970 = <1 — об ее облегчении.

Необходимо отметить, что примерно до середины 50-х годов изотопия воды изучалась главным образом плотностным методом. Плотность воды московского водопровода принималась за единицу. Разница в плотности воды исследуемого объекта и стандарта

(выраженная в γ, где $\gamma = 10^{-6}$ ед. плотности), имеющая знак «+» или «—», давала возможность судить об утяжелении или облегчении воды.

Для выражения количества трития в воде пользуются специальной, так называемой «тритиевой единицей» (ТЕ). Она очень мала (поскольку концентрация трития в воде ничтожна) и соответствует содержанию одного атома трития на 10^{18} атомов протия.

В связи с тем, что тритий образуется только в верхних слоях атмосферы и имеет небольшую продолжительность жизни, тритиевая вода ведет себя по-особому и отличается от D_2O и H_2O^{18}. Больше всего трития в атмосферных осадках, мало его в океане, а в подземных водах с углублением в земную кору количество трития резко уменьшается или даже равно нулю, что зависит от наличия или отсутствия связи глубоких вод с атмосферными осадками и поверхностными водами. Обогащение атмосферных осадков тритием происходит по следующей схеме: водяной пар, испаряющийся с поверхности океана (и суши), поднимается вверх и охлаждается до близкой к конденсации температуры. Сухой воздух нижних частей стратосферы (богатый тритием) смешивается с водяным паром, и в последнем содержание трития возрастает. В результате в определенных термодинамических и метеорологических условиях формируются осадки, в которых находится сравнительно много трития.

В недрах тритий не образуется совсем, в водоносные горизонты он поступает только с атмосферными осадками, которые, двигаясь из областей питания в глубь земной коры, постепенно теряют тритий (из-за радиоактивного распада). На некоторой глубине, зависящей в разных районах от интенсивности водообмена, тритий отсутствует.

Следовательно, по наличию трития и его концентрации в подземных водах можно судить о генезисе их (определять долю участия в их формировании атмосферных вод и вод глубоких) и решать задачи, связанные с изучением движения вод (скорость, характер водообмена и т. д.). Однако необходимо учитывать, что возрастной предел датирования по тритию не превышает из-за малой продолжительности его жизни 30—50 лет, поэтому «тритиевый метод» дает хорошие результаты только при исследовании самых верхних водоносных горизонтов. Затруднено применение тритиевого метода еще и в связи с очень малыми его концентрациями, требующими использования высокочувствительных приборов. После выброса в атмосферу огромных количеств «бомбового» трития тритиевый метод на ряд десятилетий вообще утратил значение, поскольку тритиевое равновесие природных вод оказалось сильно нарушенным.

Главные изотопы воды (вода обычная, дейтериевая и содержащая тяжелый кислород) в гидросфере находятся в динамическом равновесии, которое в значительной мере зависит от температурных условий и давления. Сдвиг равновесия в ту или иную сторону

приводит к фракционированию воды по ее изотопному составу. Фракционирование является результатом повторяющихся процессов испарения и конденсации, растворения и кристаллизации, диффузии, изотопного обмена, фотосинтеза, дыхания организмов и т. д. Главная роль принадлежит испарению, которое при одних и тех же условиях температуры и давления вследствие неравенства $pH_2O > pH_2O^{18} > pD_2O$ (где p — упругость пара) вызывает облегчение испаряющейся воды и утяжеление остающейся.

Постоянно идущий процесс испарения огромных масс воды с поверхности океана должен был привести к непрерывному обогащению его тяжелыми изотопами. Однако большинство исследователей допускает, что изотопный состав океанической воды оставался неизменным по крайней мере на протяжении последних 250—300 млн. лет, поскольку вся масса испаряющейся воды в конечном итоге возвращается снова в океан (осадки + сток с материков). Такое допущение правильно лишь при условии, что общий тепловой баланс на Земле также был неизменным (или изменялся очень мало) на протяжении огромных отрезков времени Постоянство теплового баланса и фракционирование изотопов привели к различию изотопного состава воды отдельных ветвей гигантского круговорота воды на Земле (атмосферных, речных, морских и подземных) и к относительной устойчивости изотопии воды в пределах каждой ветви. Это выявили даже данные, полученные плотностным методом (табл. 12).

Таблица 12

Разделение вод по изотопному составу (Уклонский, 1953)

Группа вод	Тип вод	Изотопный состав, ‰
Легкие	Снег, лед	(—3)—(—23)
Нулевые	Равнинные реки	±0
Тяжелые	Соляные озера, моря	(+2)—(+3)
Сверхтяжелые	Глубокие подземные	(+3)—(+16)

К настоящему времени накоплен обширный материал по изотопии воды — раздельному определению дейтерия и O^{18} — самых различных природных объектов, опубликованный в фундаментальном труде группы авторов (Природные изотопы гидросферы, 1975).

По данным этих авторов, наиболее важным процессом при формировании изотопного состава атмосферных осадков является конденсация водяного пара. Расчеты показывают, что по мере понижения температуры пар и, следовательно, образующаяся из него жидкость все в большей степени обедняются дейтерием и O^{18}. Зависимость от температуры конденсации пара приводит к сезонным вариациям дейтерия и O^{18} в атмосферных осадках,

достигающим максимума летом и минимума зимой. По той же причине содержание обоих изотопов уменьшается с повышением широты и абсолютных отметок местности. Относительные величины, характеризующие дейтерий и тяжелый кислород (δD и δO^{18}), колеблются в довольно широких пределах, но всегда имеют отрицательные значения, поскольку воды атмосферных осадков облегчены по сравнению с океаническими. В среднем δD составляет около —2,2%, δO^{18} примерно —0,4%, но в ряде случаев они достигают соответственно —22 и —3,0%.

Меньше всего подвержены изотопным изменениям речные воды, особенно воды крупных рек. Именно поэтому они и используются в Советском Союзе в качестве стандарта (московский водопровод). Содержание дейтерия в относительных величинах изменяется в речных водах в узком пределе (от —1,6 до —8,6%) и примерно соответствует средней цифре δD, типичной для воды атмосферных осадков.

Для формирования изотопного состава озерных вод большое значение имеет водный баланс озера — соотношение количества осадков и испарения. Как правило, в озерах гумидных областей, где преобладают осадки, вода облегчена, в аридных, где велико испарение, является более тяжелой по сравнению со стандартом. В качестве примера воспользуемся данными по изотопному составу воды трех крупных водоемов (табл. 13), в балансе которых весьма неодинакова доля осадков и испарения. Так, в оз. Байкал главную роль играют речной сток в озеро и расход воды через р. Ангару, при резко подчиненном значении испарения. В связи с этим вода озера оказалась облегченной, отвечающей по изотопному составу воде большинства сибирских рек, содержание дейтерия в которых (в отн. ед.) равно 0,93—0,97. В Каспийском море, несмотря на то, что реки несут в него громадное количество «нулевой» воды, большая величина испарения обусловила утяжеление воды. В изотопии вод Черного моря нашла отражение непосредственная связь его (через Средиземное море) с океаном, благодаря чему содержание дейтерия в нем близко к океаническому.

Таблица 13

Среднее значение концентрации дейтерия в водах некоторых крупных водоемов (Сойфер, 1970)

Водоем	Содержание дейтерия	
	абс., ат. %	отн. (стандарт — московский водопровод)
Оз. Байкал	0,0141	0,95
Каспийское море . . .	0,0160	1,09
Черное море	0,0162	1,1

Интерес представляют сведения, характеризующие изотопный состав подземных вод различных гидродинамических зон земной коры, вод областей современного вулканизма, а также присутствующих в составе жидких включений магматических и метаморфических пород.

В результате исследований установлено, что содержание дейтерия в подземных водах практически не изменяется во времени и наследуется с момента их формирования, поскольку в недрах отсутствует главный фактор, определяющий фракционирование изотопов, — испарение. В связи с этим данные по дейтерию используются для решения одной из важнейших задач гидрогеологии — при изучении генезиса подземных вод выявляют долю участия в их формировании вод атмосферного и седиментационного (морского) происхождения. В этом плане тяжелый изотоп кислорода представляет меньший интерес, так как его концентрация зависит не только от «исходной» воды, но и от влияния кислородсодержащих пород — изотопного равновесия между кислородом пород и воды. Указанное равновесие может быть количественно учтено с внесением соответствующих поправок, но это усложняет методику.

Дейтериевый метод основан на представлении о том, что при формировании подземных вод атмосферные осадки несут облегченную воду, тогда как седиментационные — тяжелую, причем степень утяжеления зависит от стадии сгущения морской воды: чем выше последняя, тем более тяжелой оказывается вода. Опираясь на такое представление, исследователи приходят к выводу о стратификации подземных вод по изотопному составу в разрезе артезианских бассейнов: воды верхней гидродинамической зоны, формирующиеся преимущественно за счет атмосферных осадков, являются легкими, а по мере замедления водообмена и возрастания роли «седиментационной составляющей» происходит утяжеление подземных вод.

В качестве примера для подтверждения сказанного приведем данные по Ферганскому артезианскому бассейну (табл. 14), где распространены воды различного генезиса: инфильтрационные, седиментационные и смешанные — и устанавливается достаточно четкая дифференциация вод по изотопному составу. Аналогичная картина выявлена в пределах Азово-Кубанского, Причерноморского артезианских бассейнов (Бабинец, 1961) и др.

Необходимо отметить, однако, что имеются бассейны, представляющие собой исключение, например Ангаро-Ленский бассейн, в котором на большой глубине залегают крепкие рассолы (до 500—600 г/л), относящиеся по ряду показателей к седиментационным, но характеризующиеся облегченной водой (даже значительно более легкой, чем морская). Для объяснения такой аномалии М. Г. Валяшко и А. И. Поливанова провели серию экспериментов в лабораторных условиях и установили, что при испарении морской воды изотопный состав ее вначале

Таблица 14

Приближенная генетическая классификация подземных вод по содержанию дейтерия на примере Ферганского артезианского бассейна (Султанходжаев, 1970)

Группа вод по изотопному составу	Генезис вод	Содержание дейтерия, отн. ед.	Условия водообмена
Легчайшие	Только инфильтрационные	0,90—0,94	Активный водообмен
Легкие	Преобладание инфильтрационных	0,94—0,98	
Смешанные	Примерно одинаковое соотношение инфильтрационных и седиментационных	0,98—1,02	Очаги местной локальной разгрузки
Утяжеленные	Преобладание седиментационных	1,02—1,06	Замедленный водообмен
Тяжелые	Только седиментационные	1,06—1,10	

действительно утяжеляется, а затем в процессе садки из воды NaCl (при очень высоких концентрациях, превышающих 260 г/л) происходит облегчение воды. Сколько-либо удовлетворительных объяснений причин такого явления как в природных, так и в лабораторных условиях пока не получено.

Изучение дейтерия и O^{18} в водах районов развития молодого вулканизма, произведенное в различных пунктах земного шара, показало, что в термальных водах этих районов содержание дейтерия большей частью близко к его концентрации в атмосферных водах и зависит от географического положения местности. Количество O^{18} соответствует величине «кислородного сдвига», связанного с изотопным равновесием кислородсодержащих пород и воды. Такие результаты свидетельствуют о преобладании в термальных водах атмосферной составляющей, так как при наличии ювенильных вод изотопный состав их отличался бы постоянством и не зависел от географического положения.

Не дали положительных результатов поиски критериев диагностики ювенильных вод и при изучении изотопного состава вод жидких включений магматических пород и минералов. Эти включения должны нести информацию о глубинных условиях формирования породы и содержащейся в ней воды. Однако для эксперимента трудно обнаружить такие образцы пород, которые не имели бы контакта с атмосферными или океаническими водами, вследствие чего получить истинную картину изотопного состава «первичной» (ювенильной) воды, заключенной в магматических породах, пока не удалось.

* * *

Изложенные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Чистая вода является весьма сложным природным телом и характеризуется наличием трех видов динамических равновесий (их можно назвать «внутренними равновесиями воды»): ассоциаты ⇄ мономеры; молекулы ⇄ ионы; легкие изотопы ⇄ тяжелые изотопы. Все три вида равновесий зависят преимущественно от температурных условий и давления, благодаря чему в различных термодинамических обстановках планеты вода претерпевает сложные структурные перестройки. Но фактически при любых состояниях вода остается одним из самых активных веществ, осуществляющих геохимическое перераспределение элементов.

2. Структурированность воды и наличие в ней ионного равновесия, зависящие от термодинамических параметров среды, позволили исследователям предложить схему гидрофизической зональности земных недр. В основе схемы лежит несколько характерных термодинамических рубежей, разделяющих недра на зоны с неодинаковым структурным состоянием воды, а следовательно, и с различными ее свойствами. Первым рубежом служит точка замерзания воды, ниже которой вода находится в твердой фазе и все молекулы образуют строго упорядоченную решетку льда со 100%-ным содержанием водородных связей. Второй рубеж — это критическая температура воды, выше которой все водородные связи разрываются и при сравнительно низких давлениях молекулы становятся свободными, а вода переходит в пар. Однако если давления высокие, то даже в надкритических условиях возникают отдельные нестойкие димерные ассоциаты молекул, вследствие чего структура воды представлена димерами и мономерами. Третий рубеж отвечает примерно температуре около 700° С, при которой независимо от величины давления исчезают димерные ассоциаты и вода находится исключительно в виде мономерных молекул. Четвертый рубеж соответствует температурам 1000° С и выше, когда преобладает процесс диссоциации воды на ионы.

3. Опираясь на установленные рубежи, В. И. Кононов и В. А. Ильин выделяют пять гидрофизических зон (рис. 8), границы которых существенно меняются в различных геотектонических областях вследствие больших температурных колебаний.

I. Зона твердых вод со строго упорядоченной структурой льда. Она охватывает криолитозону, в пределах которой могут сосуществовать все три фазовых состояния воды, но преобладает твердая фаза. В силу низкого потенциала льда скорости химических реакций (за исключением некоторых биохимических) в нем резко замедляются, поэтому зона рассматривается как своеобразный экран на пути геохимического перераспределения элементов в земной коре.

II. Зона жидких структурированных вод. Температура в ней колеблется от точки замерзания до критической, а давления — от 1 до 25 тыс. атм ($\sim 1{,}5 \cdot 10^9$ Па). Начиная с глубины порядка 1,5 км осуществляется переход всех физически связанных вод в подвижное состояние (связанными остаются лишь цеолитные и кристаллохимические воды). Высокая диэлектрическая проницаемость характеризует воду как хороший полярный растворитель. Степень ионизации ($K_в = 10^{-13}$—10^{-9}) обеспечивает гидролиз

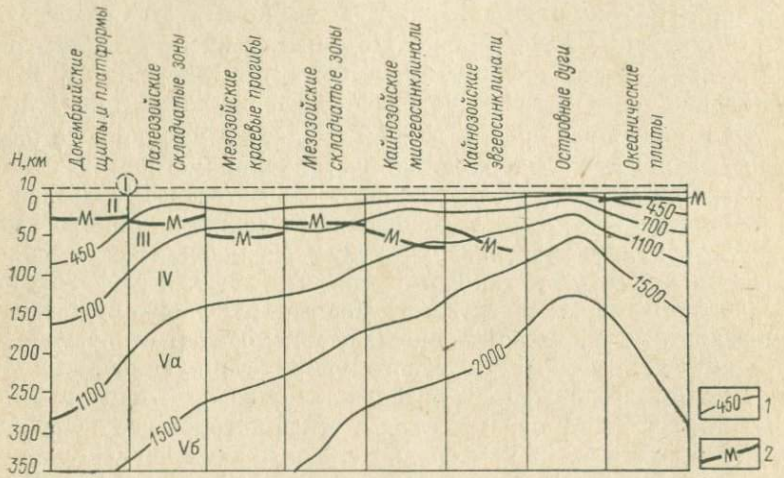


Рис. 8. Схема гидрофизической зональности (Кононов, Ильин, 1971).
1 — изотермы, °С; *2* — поверхность Мохоровичича. *Римские цифры — гидрофизические зоны.*

различных соединений. Пониженная вязкость свидетельствует о высокой подвижности и миграционной способности воды.

III. Зона уплотненного флюида с разупорядоченной структурой воды. Ограничена изотермами 450 и 700° С, характеризуется давлением 3—50 тыс. атм ($\sim 5 \cdot 10^9$ Па). Величина диэлектрической проницаемости, равная 12,5—20, и $K_в$, составляющая 10^{-9}—10^{-7}, позволяют говорить о сравнительно высокой растворяющей способности воды, возможности гидролиза, а весьма низкая вязкость свидетельствует о еще большей миграционной активности воды в этой зоне по сравнению с предыдущей.

IV. Зона мономерных молекул воды. Ограничена изотермами 700 и 1100° С, давление составляет 50—100 тыс. атм ($\sim 10 \cdot 10^9$ Па). Мономерные молекулы группируются вокруг отдельных ионов, придавая им значительную летучесть. Вода в этом состоянии выступает уже не как растворитель, а как участник реакций, в результате которых атомы химических элементов приобретают летучесть, не входя в химическое соединение с водой. Последняя, таким образом, оказывается фактором геохимического перераспределения элементов и переноса их в форме различных летучих соединений.

V. Зона диссоциированной воды. Распространена глубже изотермы 1100° С. В ней, по-видимому, вследствие течения реакций $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ (Va) и $OH^- \rightleftarrows O^{2-} + H^+$ (Vб) существуют только ионы, о свойствах которых (в условиях огромных температур и давлений) судить трудно.

Глава III

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

§ 1. Растворы электролитов

К электролитам относятся вещества, диссоциирующие в водных растворах на ионы. Известно, что некоторые свойства: температура замерзания, точка кипения, давление пара, осмотическое давление и пр. — у растворов электролитов иные по сравнению с чистой водой (и растворами неэлектролитов). Известно также, что тепловой эффект растворения у различных тел неодинаков — растворение может сопровождаться повышением, понижением или неизменной температурой. Все эти факты привели к представлению о наличии взаимодействия между водой и находящимися в ней ионами растворенного вещества. Такое взаимодействие называют гидратацией; впервые его открыл Д. И. Менделеев. Позднее было введено понятие «эффект гидратации» и установлено, что при растворении вещества имеет место равенство

$$L = H - U, \qquad (7)$$

где L — тепловой эффект растворения; H — энергия гидратации; U — энергия кристаллической решетки. Поскольку могут быть случаи, когда $H > U$, $H < U$ или $H = U$, тепловой эффект растворения оказывается самым различным, т. е. величина L может принимать любые значения — положительные, отрицательные и нулевые.

Взгляды Д. И. Менделеева на растворы были изложены в его капитальном труде «Исследование водных растворов по удельному весу». Гидратная теория Менделеева прочно вошла в науку как составная часть общего учения о растворах, однако в настоящее время весьма усложнились представления о механизме гидратации.

Как совершенно справедливо пишет Р. Хорн, «гидратная атмосфера (оболочка) иона в растворе не является простым обособленным комплексом. Она имеет сложную внутреннюю

структуру, а ее внешние границы в действительности невозможно установить. Внутри гидратационной атмосферы в свою очередь можно отметить несколько состояний молекул воды, которым соответствуют связи разной силы» (1972, с. 42).

Модель гидратной оболочки рисуется различными исследователями неодинаково, в зависимости от представлений о структуре воды. Так, Х. С. Фрэнк и В. У. Вин, по данным которых жидкая вода является конгломератом «мерцающих кластеров», построили двухзонную модель гидратной оболочки (рис. 9). Предполагается, что находящийся в растворе ион окружен двумя слоями. Внутренний слой *A* — самый плотный. Расположенные в нем молекулы воды наименее подвижны (следовательно, структура воды наиболее упорядочена) и образуют сильные электростатические связи с ионом в его кулоновском поле. В слое *C*, в удалении от иона, молекулы воды (и ее структура) остаются «нормальными». Наиболее интересен промежуточный слой *B*. Находясь под одновременным воздействием слоев *A* и *C*, он характеризуется как область максимальной разупорядоченности, нарушенного расположения молекул, разрушенной структуры. Авторы модели полагают, что структурно упорядоченный слой *A* существует у всех ионов в неизменном состоянии, а специфические свойства различных типов ионов обусловлены изменением слоя *B*.

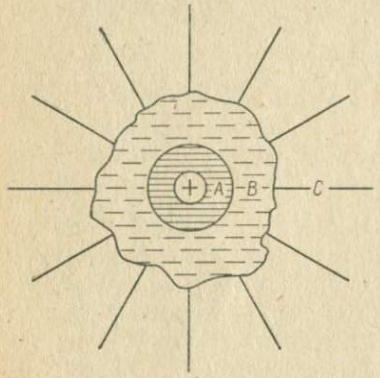


Рис. 9. Двухзонная модель гидратационной атмосферы иона в водном растворе (Хорн, 1972).

О. Я. Самойлов, опираясь на разработанную им модель структуры воды, рассматривает процесс гидратации несколько по-иному. Он полагает, что это не только простое электростатическое связывание ионами молекул воды. По О. Я. Самойлову, молекулы воды, взаимодействуя с ионами, под влиянием их электрического поля изменяют характер своего трансляционного движения (активированные скачки). Чтобы выйти из ближайшего окружения иона, молекула воды должна преодолеть так называемый потенциальный барьер, величина которого растет по мере усиления взаимодействия иона с молекулами воды (положительный вклад) и уменьшается при разрушающем воздействии иона на структуру воды (отрицательный вклад). Таким образом, возможны два случая:

1. Ионы, находящиеся в растворе, могут эффективно связывать ближайшие молекулы воды раствора. Это влечет за собой ослабление трансляционного движения ближайших к иону молекул воды, вследствие чего они становятся менее подвижными, чем в чистой воде. Прочность водородных связей возрастает. Такое явление

О. Я. Самойлов назвал положительной гидратацией. Она характерна для ионов, имеющих большую плотность заряда — большой заряд, малый размер (табл. 15). Положительно гидратирующиеся ионы, таким образом, приводят к укреплению водородных связей, а следовательно, и к упрочнению структуры воды. Положительная гидратация свойственна главным образом катионам.

Таблица 15

Значения ближайшей гидратации (ΔEi^*) для некоторых положительно и отрицательно гидратирующихся ионов при температуре раствора 21,5 °С (Гончаров и др., 1967)

Ион	ΔEi, ккал/г·ион	Ион	ΔEi, ккал/г·ион
Li^+	+0,57	SO_4^{2-}	+0,15
Na^+	+0,14	K^+	—0,36
Mg^{2+}	+0,80	NH_4^+	—0,35
Ca^{2+}	+0,28	Cl^-	—0,21
Sr^{2+}	+0,34	Br^-	—0,59
Ba^{2+}	+0,02	I^-	—0,24
F^-	+0,20	NO_3^-	—0,44

* ΔEi — величина, характеризующая изменение под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения молекул воды.

2. Ионы, находящиеся в растворе, могут обусловить большую подвижность молекул вблизи них, чем в чистой воде. Другими словами, молекулы воды могут обмениваться вокруг ионов чаще, чем если бы этих ионов не было. Прочность водородных связей тогда уменьшается, так как частично нарушается льдоподобный каркас воды. Явление названо О. Я. Самойловым отрицательной гидратацией. Она типична для ионов, имеющих низкую плотность заряда — малый заряд, большой размер (см. табл. 15). Отрицательно гидратирующиеся ионы приводят, следовательно, к ослаблению водородных связей, а значит, к разупорядочиванию структуры воды. Отрицательная гидратация свойственна главным образом анионам.

Итак, положительная гидратация соответствует увеличению прочности водородных связей и укреплению структуры воды, отрицательная — ослаблению связей и разрушению структуры. Различный характер гидратации ионов четко фиксируется методами магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии.

Необходимо подчеркнуть, что гипотеза О. Я. Самойлова, своеобразно трактующая процессы гидратации, в общем не противоречит, а довольно хорошо увязывается с моделью гидратной оболочки Х. С. Фрэнка и В. У. Вина. Так, положительно

гидратирующиеся ионы, упорядочивая структуру воды, должны, очевидно, характеризоваться максимальной толщиной слоя A, при отрицательной гидратации максимальную толщину должен приобретать слой B.

Выше рассмотрено раздельное влияние на процессы гидратации катионов и анионов. Поскольку они в водных растворах всегда присутствуют совместно, проявляется суммарный эффект их воздействия. Каждый ион влияет на структуру воды в соответствии со своими индивидуальными свойствами. Если один какой-либо ион упорядочивающе действует на структуру воды, а его «напарник» разупорядочивает ее, то результатирующий эффект будет зависеть от того, какой из ионов произведет наиболее интенсивные изменения. Так, например, раствор КОН более упорядочен по структуре воды, чем чистая вода, хотя K^+ — отрицательно гидратирующийся ион. Но его воздействие с избытком компенсирует OH^- — сильно положительно гидратирующийся ион.

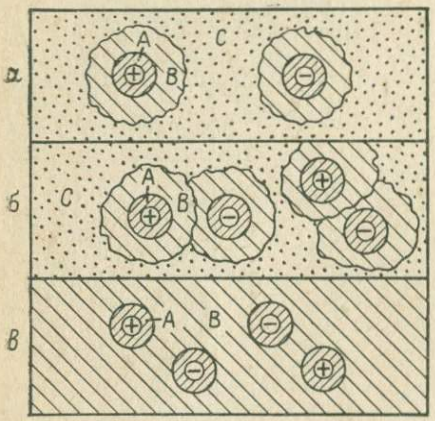


Рис. 10. Схема взаиморасположения гидратных слоев воды и растворенных ионов при различных концентрациях водных растворов (Блох, 1969).

Состояние: а — разбавленное; *б* — критическое; *в* — квазиупорядоченное.

Явления гидратации — положительной и отрицательной — зависят от концентрации растворов. Вопрос о поведении гидратной оболочки ионов при увеличении их концентрации рассматривался многими учеными. Например, Т. Сато, опираясь на модель гидратной оболочки по Х. С. Фрэнку и В. У. Вину, полагает, что можно говорить о трех состояниях гидратных слоев воды в зависимости от концентрации раствора (рис. 10). Первое отвечает разбавленному раствору, когда гидратированные ионы находятся на каком-то расстоянии друг от друга, а между ними располагается чистый растворитель; второе (названное Т. Сато критическим) соответствует концентрациям до 1,5—2 моль/л, характеризуется перекрытием гидратных оболочек слоя B; третье — при концентрациях свыше 2 моль/л — отличается отсутствием структурно-нормальной воды (слоя C), раствор напоминает по структуре расплав соли.

По-разному выражено влияние концентрации на явления положительной и отрицательной гидратации. В разбавленных растворах рост концентрации соответственно увеличивает эффекты положительной и отрицательной гидратации. В концентрированных растворах разупорядочивающее влияние на структуру воды

ионов с отрицательной гидратацией исчезает. Это позволяет говорить об отсутствии отрицательной гидратации в концентрированных растворах, что в общем согласуется с представлениями Т. Сато: в таких растворах (расплавах) фактически нет «нормальной» воды. Концентрированные растворы в связи с этим очень сильно отличаются от разбавленных, что прежде всего сказывается на растворимости в них различных соединений. Так, например, растворимость флюорита (CaF_2) в чистой воде очень мала и не превышает сотых долей процента, тогда как в расплаве соли $CaCl_2$ она возрастает во много раз.

Из предыдущего ясно, что растворенное вещество (электролит) воздействует определенным образом на структуру воды; в гл. II показано влияние на структуру чистой воды температуры и давления. Естественно, таким образом, ожидать наличия суммарного эффекта всех перечисленных воздействий на строение воды.

Суммарный эффект воздействия температуры и растворенного электролита отражается введенным Дж. Берналом и Р. Фаулером понятием структурная температура раствора. По их определению, это такая температура раствора, при которой вода в нем имеет ту же структуру и свойства, что и чистая вода при данной температуре. Физический смысл этого понятия станет ясным, если вспомнить, что и температура, и ионы, находящиеся в воде, упорядочивают или разупорядочивают структуру воды. Значит, может быть такое положение, когда при какой-то температуре раствора структура воды в нем окажется аналогичной структуре чистой воды; это и будет структурная температура.

Величина структурной температуры раствора зависит от суммарного эффекта гидратации растворенных ионов. Необходимо различать два случая:

1. Положительно гидратирующиеся ионы упорядочивают структуру воды; понижение температуры также упорядочивает структуру воды. Следовательно, положительно гидратирующиеся ионы понижают структурную температуру раствора, или, иными словами, при наличии таких ионов структура раствора отвечает структуре чистой воды с более низкой температурой, чем данная.

2. Отрицательно гидратирующиеся ионы разрушают структуру воды; повышение температуры воды также разрушает структуру воды. Следовательно, отрицательно гидратирующиеся ионы повышают структурную температуру воды. Это означает, что при наличии таких ионов структура раствора отвечает структуре чистой воды с более высокой температурой, чем данная.

Значение понятия «структурная температура» весьма велико, так как оно дает возможность судить о структурных перестройках, происходящих под воздействием растворенных в воде веществ. Поскольку с перестройками связано изменение диэлектрической проницаемости воды, то увеличение или уменьшение этого параметра свидетельствует и об изменениях растворяющей способности воды.

Суммарный эффект воздействия давления и растворенного электролита отражается введенным А. В. Копелиовичем понятием структурное давление раствора. Это давление в растворе, соответствующее внешнему давлению в чистой воде, при котором частота трансляционных скачков молекул воды (а следовательно, и структура воды) оказывается такой же, как и в данном растворе.

Поскольку и растворенные ионы, и давление упорядочивают или разупорядочивают структуру воды, возможны два случая:

1. Положительно гидратирующиеся ионы упорядочивают структуру воды; повышение давления также упорядочивает структуру воды. Следовательно, положительно гидратирующиеся ионы повышают структурное давление раствора. Это означает, что при наличии таких ионов структура воды в растворе будет отвечать более высокому давлению, чем фактическое, т. е. будет более упорядоченной, чем она должна быть при данном давлении.

2. Отрицательно гидратирующиеся ионы разупорядочивают структуру воды; понижение давления также разупорядочивает структуру воды. Значит, отрицательно гидратирующиеся ионы понижают структурное давление. А из этого следует, что при данном внешнем давлении в растворе при наличии таких ионов структура воды будет отвечать более низкому давлению, чем фактическое, т. е. структура будет более разупорядоченной.

Из представления о структурном давлении вытекает весьма важный вывод, основанный на принципе Лешателье. В соответствии с этим принципом, если условия, при которых система находится в состоянии равновесия, изменяются, то равновесие смещается в направлении, способствующем восстановлению первоначальных условий. Очевидно, те компоненты, которые характеризуются положительной гидратацией, например ионы Mg^{2+}, Ca^{2+} и др., будут стремиться перейти в раствор в поверхностных условиях, где внешнее давление является низким, поскольку они повышают структурное давление. Компоненты с отрицательной гидратацией, например ионы Cl^-, I^-, Br^- и др., наоборот, устойчивы в растворе на глубинах, где внешнее давление достигает больших величин, так как они понижают структурное давление.

Интересные взгляды на явления растворения и гидратации развивает В. И. Лебедев. Он произвел сопоставление величин ЭК и энергий гидратации (H) для ряда анионов и катионов. Основываясь на таком сопоставлении, В. И. Лебедев приходит к выводу, что для анионов разность H — ЭК всегда значительно выше, чем для катионов. Следовательно, пишет он, «для анионов энергетически выгоднее находиться в гидратированном состоянии (т. е. в растворе), чем для катионов. Но переход в раствор одних анионов невозможен, так как это привело бы к нарушению электронейтральности фаз системы. Поэтому за анионами переходят в раствор и катионы, хотя это энергетически и невыгодно... Преимущество имеют те катионы, у которых разница H — ЭК

больше... В этом и сущности и заключена причина явления растворения. Не будь выгодного энергетического эффекта при переходе в раствор анионов по сравнению с нахождением их в кристаллическом состоянии, растворение было бы количественно весьма незначительно» (1965б, с. 242).

Механизм явления гидратации анионов и катионов, по В. И. Лебедеву, также неодинаков. Катионы, имеющие незаполненный квантовый уровень, взаимодействуют с молекулами воды в растворе по принципу донорно-акцепторной связи. При этом донором являются атомы кислорода, обладающие неподеленными парами электронов, последние используются катионами-акцепторами, помещающими их на незаселенные квантовые орбиты. В отличие от катионов анионы, у которых квантовые уровни заселены присоединенными электронами, взаимодействуют с гидратной оболочкой, как предполагает В. И. Лебедев, существенно электростатической связью.

Обращает внимание, что независимо от представлений различных ученых о природе явлений растворения и гидратации можно назвать ряд положений, которые вытекают из современного учения о гидратации в целом и объединяют исследователей, стоящих на разных позициях. Положения эти заключаются в следующем:

1. Катионам свойственна более сильная гидратация, чем анионам; по О. Я. Самойлову, они относятся преимущественно к положительно гидратирующимся ионам, по В. И. Лебедеву, гидратная оболочка связана с ними донорно-акцепторной связью. Гидратационные числа у катионов имеют более высокие значения, чем у анионов.

2. Чем выше заряд иона, тем сильнее он гидратируется.

3. При одинаковом заряде сильнее гидратируются ионы, имеющие меньший размер (радиус).

В целом все три положения сводятся к правилу, в соответствии с которым одним из важнейших факторов, определяющих размер и прочность гидратной оболочки, является поверхностная плотность заряда (равная отношению заряда иона к его радиусу): чем выше плотность заряда, тем сильнее при прочих равных условиях гидратирован ион.

§ 2. Растворы неэлектролитов и газов

Неэлектролиты не диссоциируют на ионы в воде; отсутствуют ионы и в растворах неполярных газов. Поэтому механизм образования растворов тех и других имеет много общего, но изучен еще недостаточно.

По мнению Г. Б. Бокия, при небольших размерах молекул веществ они, по-видимому, растворяясь, непосредственно внедряются в полости льдоподобных структур воды. Если же частицы растворяющегося вещества велики, то молекулы воды, соединенные водородными связями, размещаются так, что образуются

полости бóльших размеров, например за счет изгиба водородных связей.

Для образования крупных полостей необходима довольно большая энергия (до 10 ккал/моль). Возникновение такой энергии Х. Фрэнк и М. Эванс объясняют с позиций разработанной ими теории айсбергов: они полагают, что молекулы неэлектролита или неполярного газа занимают пространство, в пределах которого исчезают силы взаимного притяжения между молекулами воды, а вместе с ними исчезает и определяемое ими внутреннее давление. Устранение влияния внутреннего давления приводит к повышению температуры замерзания воды. Замерзшая вода строит как бы микроскопические айсберги вокруг частицы неэлектролита или газа. Айсберги-гидраты связывают вокруг себя определенное количество молекул воды — гидрофобная гидратация (Хорн, 1972).

По мере заполнения неполярными молекулами пустот льдоподобного каркаса происходит стабилизация структуры воды, падает величина диэлектрической проницаемости и снижается растворяющая способность воды по отношению к солям. В соответствии с теорией айсбергов такое явление объясняется весьма большой энергией взаимодействия айсбергов с частицами неэлектролита. Поэтому ионы солей не могут влиять на айсберги (разрушать их), а значит, не могут переходить в гидратированное состояние, т. е. растворяться.

Несколько по-иному проблема, связанная с растворением неэлектролитов, трактуется Г. Г. Маленковым. По его мнению, при внедрении неэлектролита происходит преобразование льдоподобного каркаса воды, поскольку молекулы неэлектролита стабилизируют такую форму каркаса, в которой имеются наиболее подходящие для них пустоты. Льдоподобный каркас при этом может изменить структуру и, как полагает Г. Г. Маленков, превратиться, например, в додекаэдрический. При переходе льдоподобной структуры воды в додекаэдрическую в пустотах каркаса могут разместиться уже не только мелкие молекулы неэлектролитов и газов, но и крупные. По мере заполнения пустот растворимость веществ растет, достигает максимума, а затем падает.

В целом растворимость неэлектролитов и неполярных газов гораздо ниже, чем электролитов. По А. Ю. Намиоту, это связано с возможностью первых переходить в растворенное состояние только путем заполнения пустот каркаса, тогда как электролиты взаимодействуют со всеми молекулами растворителя. Попадая в пустоты, неэлектролиты связывают большое число молекул воды (например, He — 7,4 молекулы; H_2 — 10,5; CH_4 — 16,1 и т. д.), которые тем самым уже не могут служить средой для растворения других частиц неэлектролита; отсюда и низкая растворимость их в воде.

Необходимо отметить еще одну особенность, которая проявляется при растворении в воде неполярных газов: наблюдается

увеличение объема воды по мере растворения газа, причем независимо от размеров молекул газа. С учетом структурно-однородной модели воды О. Я. Самойлова такое увеличение можно объяснить вытеснением молекулами газа тех молекул воды, которые до этого заполняли пустоты льдоподобного каркаса.

§ 3. Явления высаливания (всаливания)

Известно, что привнос в растворы неэлектролитов заряженных ионов, а в ионные растворы — молекул неэлектролитов большей частью существенно влияет на их взаимную растворимость. Как правило, электролиты снижают растворимость нейтральных веществ — процесс называется высаливанием; иногда увеличивают — происходит процесс всаливания. Так же влияют друг на друга и различные ионы. Теорию этих явлений разработал О. Я. Самойлов (1966).

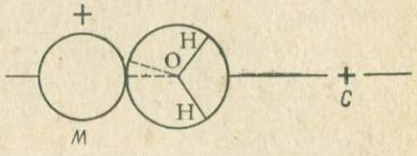


Рис.11. Схема, иллюстрирующая теорию всаливания О. Я. Самойлова (Блох, 1969).

Высаливание (всаливание) названный исследователь рассматривает как процесс изменения ближней гидратации высаливаемого (всаливаемого) иона в растворе под влиянием любого высаливателя (всаливателя) — как иона, так и неэлектролита. Ближняя гидратация иона, по О. Я. Самойлову, определяется величиной его потенциального барьера (Ei), т. е. той энергией, которой должна обладать молекула воды, чтобы выйти из ближайшего окружения иона. Эффективность высаливателя зависит от уменьшения в его присутствии энергии активации выхода молекулы воды из ближайшего окружения иона, т. е. от $\Delta E_{выс}$. Последняя тем выше, чем больше плотность заряда высаливателя и чем больше его роль как упорядочивающего фактора по отношению к структуре воды. Таким образом, О. Я. Самойлов придает основное значение ориентации молекул воды вблизи высаливаемого иона и ее изменению под действием высаливателя.

На рис. 11 показаны высаливаемый катион М, ближайшая к нему молекула воды и ион(катион)-высаливатель С. Молекула воды ориентирована к катиону С положительным концом диполя, в связи с чем между катионом С и молекулой воды возникают силы отталкивания. Эти силы нарушают упорядоченность структуры воды вблизи катиона М, способствуя тем самым его дегидратации (обезвоживанию). В результате М из раствора уходит, т. е. высаливается.

При воздействии на катион М аниона в отличие от катиона-высаливателя анион притягивает положительный конец диполя молекулы воды из ближайшего окружения катиона М. В результате ориентация молекул воды сохраняется и структура воды укрепляется, упорядочивается. Это способствует гидратации

катиона М (его оводнению) и вызывает эффект всаливания — переход в раствор катиона М, если его соединения имеются в твердой фазе.

Таким образом, катионный состав высаливателя вызывает обезвоживание высаливаемого катиона, анионный — оводнение. В реальных растворах эти эффекты проявляются одновременно. Суммарное воздействие высаливателя ($\Delta E_{выс}$) определяется тем, какой из эффектов преобладает. Имеет место следующее равенство:

$$\Delta E_{выс} = \Delta E_к + \Delta E_а, \quad (8)$$

где $\Delta E_к$ и $\Delta E_а$ соответственно энергетические вклады катиона и аниона, ккал/моль. Если $\Delta E_{выс}$ окажется с положительным знаком ($\Delta E_к > \Delta E_а$), то произойдет явление высаливания (обезвоживания), если знак $\Delta E_{выс}$ отрицательный ($\Delta E_к < \Delta E_а$) — будет наблюдаться всаливание (оводнение) рассматриваемого катиона. Соотношение вкладов $\Delta E_к$ и $\Delta E_а$ изменяется в зависимости от концентрации и состава раствора, а также от его температуры и давления.

Явлению высаливания (всаливания) принадлежит очень большая роль, так как оно выражается в изменении растворимости различных компонентов при совместном их присутствии. Поскольку это явление наблюдается и при взаимодействии электролитов с неэлектролитами, а растворимость последних в целом мала, процесс высаливания имеет и для них весьма важное значение. Как отмечает Р. А. Хорн, присутствие электролита препятствует процессу растворения неэлектролита и неполярного газа главным образом потому, что под влиянием электролита нарушается взаимное расположение молекул воды в ближайшем окружении растворенных частиц. В связи с этим всегда происходит их обезвоживание — высаливание, т. е. растворимость неполярных частиц всегда уменьшается (под влиянием электролита). «Кулоновская гидратная оболочка электролита, — пишет Р. А. Хорн, — в смысле влияния на молекулы воды достаточно успешно конкурирует с гидрофобной гидратной оболочкой растворенного неэлектролита, чтобы вызвать разрушение последней. Гидрофобная гидратная оболочка маскирует гидрофобный характер растворенной молекулы неэлектролита, при ее уменьшении этот характер становится для растворителя более очевидным, и поэтому жидкая фаза выталкивает неэлектролит с большой силой, растворимость последнего уменьшается, а это и есть высаливание» (1972, с. 71).

* * *

Изложенные представления о строении водных растворов можно обобщить следующим образом:

1. Проблема строения воды и водных растворов служит предметом тщательного изучения многих исследователей и принадлежит к числу дискуссионных. Присутствие растворенного в воде

электролита коренным образом меняет структуру воды. Область нарушения структуры вблизи иона называется гидратной оболочкой.

2. Количественное (экспериментальное) изучение гидратации связано с определенными трудностями. Так называемые «гидратационные числа», т. е. количество молекул воды, ассоциированное с данным ионом, оцениваются различными исследователями весьма неодинаково. Ряд отечественных ученых вслед за О. Я. Самойловым в качестве количественного критерия используют среднее время пребывания молекулы воды вблизи иона, зависящее от величины потенциального барьера иона. Поскольку среднее время, когда молекулы воды находятся вблизи иона, может быть бо́льшим, чем время пребывания их вдали от него, или, наоборот (для других ионов), значительно меньшим, эффект гидратации будет различным. В первом случае он положителен, т. е. ион (связывая молекулы воды) ослабляет трансляционное движение ближайших к нему молекул и тем самым упорядочивает структуру воды — явление положительной гидратации; во втором случае эффект отрицателен, так как вблизи иона подвижность молекул воды оказывается более высокой, чем вдали от иона, и структура воды тем самым разупорядочивается — явление отрицательной гидратации.

3. Понятия «положительно или отрицательно гидратирующиеся ионы» имеют большое значение для понимания процессов перемещения (миграции) ионов в водных растворах. При прочих равных условиях отрицательно гидратирующиеся ионы (к ним относятся главным образом анионы) обладают более высокой миграционной активностью по сравнению с положительно гидратирующимися ионами (преимущественно катионами). А среди первых миграционная подвижность зависит от степени разупорядочивающего воздействия аниона на структуру воды. Наиболее активные в этом отношении являются мигрционно самыми подвижными. С учетом сказанного для анионов можно составить ряд (Самойлов, Соколов, 1957): $Br^- > I^- > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$, в котором степень подвижности анионов убывает слева направо.

4. Весьма велико значение понятий «структурная температура» и «структурное давление раствора» в связи с явлениями гидратации. У положительно гидратирующихся ионов, понижающих структурную температуру и повышающих структурное давление, отчетливо выражено увеличение степени растворимости в воде, отвечающей ее растворяющей способности при более низкой температуре, чем данная, фактическая, и способность активно мигрировать в приповерхностных условиях (например, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, F^- и др.). Отрицательно гидратирующиеся ионы, повышающие структурную температуру и снижающие давление, ведут себя наоборот: хорошо мигрируют в глубинной обстановке, а растворимость их отвечает более высоким

температурам, чем фактическая температура раствора (например, Br^-, I^-, Cl^-, K^+ и др.).

5. Явления высаливания (всаливания), получившие научно обоснованную трактовку с позиций современных представлений о структуре воды и процессах гидратации электролитов и неэлектролитов, дают возможность устанавливать взаимовлияние ионов и незаряженных частиц на их растворимость, а следовательно, и их миграционную подвижность в водных растворах. В общем случае катионы (анионы) снижают подвижность других катионов (анионов), т. е. высаливают их, уводя из раствора, тогда как противоположно заряженные частицы, воздействуя друг на друга, обусловливают процесс всаливания. По отношению к неэлектролитам и неполярным газам ионы всегда ведут себя как высаливатели.

6. Большое значение имеет вопрос о поведении электролитов в концентрированных растворах. В соответствии с современными представлениями в таких системах отсутствует «нормально» структурированная вода. В связи с этим они уподобляются расплавам, растворимость электролитов в которых существенно отличается от растворимости в воде. Поскольку известно, что в нижних частях осадочного чехла Земли распространены весьма концентрированные растворы, расшифровка условий миграции в них химических элементов, должна, по-видимому, основываться на учении о расплавах.

Часть вторая

УЧЕНИЕ О МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТИПЫ РАВНОВЕСИЙ ПРИРОДНЫХ ВОД

Глава IV

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

§ 1. Факторы миграции

Миграцией химических элементов называют комплекс процессов, вызывающих перемещение их в различных оболочках Земли с рассеянием на одних участках и концентрацией на других. Впервые это понятие было введено в 1923 г. А. Е. Ферсманом. Он показал, что атомы элементов непрерывно движутся и проходят через различные фазовые состояния: магматического расплава, твердого тела, жидкости, газа и живого вещества. Перемещение атомов связано со стремлением систем к энергетическому равновесию и направлено в сторону образования веществ с наименьшим запасом свободной энергии. Нормой распространения отдельного элемента в данной геосфере, по А. Е. Ферсману, является кларк. В ходе миграции совершается отклонение концентраций элемента от кларка (среднего содержания) то в сторону рассеяния, то в сторону накопления.

Учение о миграции химических элементов составляет одну из основных проблем геохимии. Проблема охватывает вопросы, связанные с исследованием законов миграции элементов — условий их разделения, концентрации и рассеяния. В глубоких недрах Земли миграция осуществляется при высоких температурах и давлении; ее результатом являются выплавление и дифференциация вещества, приведшие к образованию оболочек Земли. Геохимия верхних оболочек — гидросферы и атмосферы — базируется на законах миграции, проходящей через ряд равновесных состояний, управляющих химическими реакциями в водной среде и на границах вода — газовая оболочка Земли, вода — твердое тело, вода — живое вещество. Мощный процесс перераспределения химических элементов (их миграция) происходит при осадконакоплении, идущем в обстановке высокого кислородного потенциала, воздействия воды, живых организмов и низких температур. Этот процесс является важнейшим фактором в создании чехла осадочных горных пород, характеризующегося своеобразными ассоциациями элементов. При погружении осадочной толщи в область достигающих определенного уровня высоких температур

и давлений глубоких частей Земли горные породы расплавляются, что приводит к магматизму. Миграцией элементов на этой стадии управляют законы эвтектики *, фазовых переходов и т. д.

Миграция химических элементов обусловлена большим числом факторов. Главным образом она зависит от строения атомов и их соединений. Весьма важную роль играют параметры среды, в которой происходит миграция элемента. С учетом сказанного принято (по А. Е. Ферсману) факторы миграции разделять на две группы: внутренние и внешние. Такое деление условно, так как обе группы факторов всегда действуют одновременно.

Внутренние факторы миграции. К этим факторам относят свойства связи, химические свойства соединений, энергетические свойства ионов, гравитационные и радиоактивные свойства атомов. Краеугольным камнем, на котором строятся представления о роли внутренних факторов в процессах миграции, является вопрос о размерах атомов и ионов, участвующих в строении различных веществ.

Значение строения веществ и образующих их атомов (ионов) в процессах перераспределения (миграции) химических элементов в различных геосферах показали многие исследователи. Особенно большое внимание проблеме миграции и роли внутренних факторов уделял А. Е. Ферсман. Он установил, что с точки зрения условий миграции *свойства химической связи* проявляются в способности элементов (или их соединений) противостоять силам, направленным к разобщению их атомов, ионов или молекул. Разобщение осуществляется путем или механического отрыва частиц друг от друга, или сообщения им такого количества тепловой энергии, которая изменяет характер связи между частицами и переводит их в более подвижное состояние.

Возможность разобщения частиц тесно связана (для твердых тел) с энергией кристаллической решетки. Как правило, наибольшей прочностью обладают соединения с высокой энергией решетки. В качестве универсального фактора действует теплота, которая ослабляет связи и в конечном итоге приводит к изменению агрегатного состояния: твердое вещество переходит в жидкое, жидкое — в газообразное.

При господствующих в верхних геосферах температурах и давлении большинство элементов находится в форме химических соединений. Благодаря этому определяющими в процессах миграции являются *свойства химических соединений*. Известно, что миграция элементов в магмах осуществляется на фоне постепенного понижения температуры. По принципу тор-

---

* Под эвтектикой понимают систему, представляющую собой сплав двух или нескольких компонентов, кристаллизующихся при самой низкой температуре из всех возможных для смесей этих веществ путем одновременного выделения компонентов.

мозящего противодействия Лешателье из различных возможных соединений образуются такие, которые имеют максимальный тепловой эффект, т. е. принадлежат к экзотермическим. В связи с этим теплота в значительной мере определяет последовательность кристаллизации минералов из расплавов и растворов. С учетом величин теплот образования различных соединений элементы укладываются в определенные ряды, установленные А. Е. Ферсманом. Чем выше эти теплоты, тем в общем случае в условиях верхних геосфер соединения более устойчивы (т. е. миграционно менее активны).

По В. И. Лебедеву, важным фактором миграции следует считать способность элементов вступать в соединения главным образом с кислородом, в меньшей мере — с серой и другими элементами. При этом изменяются многие параметры, в том числе и температуры плавления, что определяет резко иные условия миграции элемента. Так, например, углерод плавится при температуре около 3500° С и присутствует в верхних геосферах в твердом виде; температура плавления окиси углерода (CO_2) отрицательная, вследствие чего в верхних геосферах это газ, обладающий высокой миграционной способностью. Велико значение характера распределения связи между данным элементом и кислородом, серой и др. Если образовавшиеся кристаллические решетки являются координационными (ионными, атомными, металлическими), то соединения принадлежат к тугоплавким и миграционные способности атомов, дающих такие решетки, как правило, ограничены. Соединения, для которых типичны молекулярные решетки, отличаются более низкими температурами плавления, вследствие чего они сами или их части мигрируют лучше. Способность образовывать координационные или молекулярные решетки в сильной степени зависит от соотношения атомных и ионных радиусов: по мере убывания этой величины растет склонность к формированию молекулярных решеток. Необходимо отметить, что ряды элементов, построенные с учетом соотношения атомных и ионных радиусов, в общем повторяют ряды, составленные А. Е. Ферсманом на основе изменения теплот образования различных соединений.

А. Е. Ферсман показал большую роль для понимания процессов миграции энергетических свойств ионов. «Последовательность кристаллизации из диссоциированных дисперсных систем следует порядку понижения энергии кристаллических решеток», — писал он (1937, с. 331). Другими словами можно сказать, что в общем случае последовательность кристаллизации вещества из магм (или выпадения его из водных растворов) направлена в сторону образования соединений со все более и более низкими энергиями решеток.

А. Е. Ферсман ввел также особое понятие «параген», назвав этим термином функцию, которая определяет место данного соединения в парагенетической последовательности возникающих

при кристаллизации веществ. Такая последовательность по закону парагена зависит от величины энергии кристаллической решетки и в первом приближении показывает время и место перехода элемента (его соединения) в твердую фазу. Параген является функцией ряда параметров и в том числе (для ионных решеток) величины энергетического коэффициента (ЭК, по А. Е. Ферсману).

А. А. Сауков отмечает, что идеи А. Е. Ферсмана о парагене и его роли в миграции элементов находятся в определенном соответствии с законом действующих масс. По этому закону из растворов или расплавов при понижении температуры выделяется прежде всего избыточный против эвтектики компонент; кристаллизация, таким образом, на первый взгляд кажется связанной только с концентрацией вещества, а не с энергетикой системы. Однако углубленное изучение вопроса показывает, что эвтектика лежит ближе к легкоплавкому компоненту. Значит, наиболее часто (но не всегда) должны наблюдаться такие случаи, когда тугоплавкое вещество (с высокой энергией кристаллической решетки) будет кристаллизоваться раньше, чем легкоплавкое (с более низкой энергией решетки).

Необходимо подчеркнуть, однако, что по современным представлениям парагены, зависящие не только от энергетических свойств ионов, но и от разнообразных изменчивых свойств среды, имеют ограниченное применение и верны лишь для отдельных процессов. Сравнение парагенов и ЭК ионов показывает, что примерно в 40% случаев их величины не совпадают и наблюдаются значительные расхождения в ту или иную сторону.

Из теории парагена вытекает, что одним из важнейших факторов, определяющих парагенетическую последовательность образования минералов, является размер (радиус) иона, поскольку параген функционально связан с величиной ЭК. Последний же при одинаковых валентностях ионов обратно пропорционален их радиусу. Огромное значение радиусу иона (атома) придавал В. М. Гольдшмидт, показавший, что при прочих равных условиях ион с большим радиусом предпочтительнее остается в жидкой фазе, а ион с малым радиусом — в твердой.

Таким образом, определяющим параметром всей совокупности рассмотренных внутренних факторов миграции является размер «строительных единиц», из которых состоят вещества. Вследствие того, однако, что в современной геохимии отсутствует единое представление о размерах атомов (ионов), в целом проблема миграции химических элементов в твердом теле (основном виде организации элементов верхних геосфер планеты) решается неодинаково.

Принятая в настоящее время в геохимии система радиусов Гольдшмидта — Полинга приводит к представлению о некоторой инертности вещества литосферы, организованной по принципу «плотнейшей упаковки». В соответствии с этим литосфера (горные

породы, минералы) оказывается непроницаемой или малопроницаемой для миграции атомов химических элементов; перемещение их в литосфере возможно преимущественно лишь с переходом в раствор или газообразное состояние по трещинам и другим пустотам в горных породах.

Иную трактовку приобретает проблема миграции элементов в свете концепции В. И. Лебедева — его новой системы ионно-атомных радиусов. По его данным, породы ни земной коры, ни верхней мантии не представляют собой плотнейшие или близкие к плотнейшим анионные упаковки кислорода, а только лишь стремятся к компактной укладке атомов (анионов, катионов). В. И. Лебедев полагает кристаллическое вещество Земли более пустым, «ажурным». Естественно, что при данной трактовке и само вещество Земли оказывается активным, способным к перестройке, и сравнительно высокой является его проницаемость для атомов различных элементов.

Явление гравитации, обязанное величине массы атомов элементов и наличию гравитационного поля Земли, играет большую роль в миграции. Особенно велика эта роль в распределении элементов с высокими кларками, и проявилась она в строении всей планеты преимущественно на ранних этапах ее развития. В результате континенты в верхних частях оказались сложенными главным образом легкими породами, а в центре Земли находятся, по всей вероятности, железо и никель — самые тяжелые элементы из наиболее распространенных. Для распределения элементов с очень низкими кларками в магматогенных процессах гравитационные свойства, по-видимому, не имеют определяющего значения. Известно, например, что такие тяжелые элементы, как вольфрам, торий, уран и др., связаны с относительно легкими породами.

Большую роль гравитационные свойства элементов (точнее, их соединений) играют в процессах миграции в поверхностных условиях Земли. Именно гравитации обязаны снос и перераспределение веществ при денудации и отложении в водных бассейнах. С явлением гравитации связаны скопления (месторождения) ряда тяжелых, механически прочных веществ — касситерита, циркона, топаза, вольфрамита и др.

Радиоактивные свойства атомов в миграции проявляются в непрерывном уменьшении количества радиоактивных элементов при их распаде и образовании новых ядер с иными физико-химическими параметрами. Известно, что свойство радиоактивности вызвано большой сложностью и неустойчивостью атомных ядер преимущественно тяжелых элементов. Однако с введением в практику масс-спектрометрических методов исследования изотопов обнаруживаются все новые и новые (в том числе и легкие) элементы, характеризующиеся радиоактивностью. Несмотря на то, что распад происходит медленно и в малых количествах, в геологическом времени он приводит к существенному

перераспределению ряда элементов в оболочках Земли. Исключительно велико значение радиоактивности как внешнего фактора миграции, поскольку выделяющаяся при радиоактивных процессах энергия служит одной из основных причин миграции всех элементов вообще.

Внешние факторы миграции. Этим термином называют параметры, характеризующие среду, в которой перемещаются химические элементы. Среды представлены магматическими расплавами, твердыми, жидкими и газообразными телами. Гидрогеохимию интересует преимущественно жидкая (водная) среда, на рассмотрении которой мы и остановимся главным образом в дальнейшем изложении *. Основными параметрами водной среды миграции являются концентрация водного раствора, величины pH — Eh, температура и давление.

Природные водные среды принадлежат к гомогенным или, чаще, гетерогенным системам. Напомним, что гомогенными называются системы, в которых присутствует только одна фаза (жидкая, твердая или газообразная); гетерогенные системы состоят из нескольких фаз.

Одной из главных характеристик гомогенных систем — водных растворов — является их концентрация, под которой понимают количество вещества, растворенного в единице объема (или веса) раствора. Поведение веществ в водном растворе, вступающих в реакцию в гомогенных системах, подчиняется закону действующих масс и управляется константой равновесия. Последняя представляет собой отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ. В математических символах для реакции типа $mA + nB \rightleftarrows pC + qD$ закон действующих масс выражается следующим образом:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}, \qquad (9)$$

где K — константа равновесия, являющаяся постоянной величиной при данных температуре, давлении и реагирующих веществах; в квадратных скобках заключены аналитические концентрации компонентов A, B, C и D, г-моль/л; p, q, m, n — количества молекул каждого компонента.

Применительно к электролитам, диссоциирующим в водных растворах на ионы по схеме $AB \rightleftarrows A^+ + B^-$, формула закона действующих масс приобретает вид

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}, \qquad (10)$$

---

* Источниками энергии, за счет которой осуществляется миграция в любой среде, являются гравитационное поле Земли, космическая энергия Солнца и других светил, энергия радиоактивного распада и остаточная теплота глубин земного шара (Сауков, 1975).

где K — константа диссоциации, а в квадратных скобках заключены аналитические концентрации катионов $[A^+]$, анионов $[B^-]$ и электролита [AB].

Для случая, когда в растворе наряду с электролитом присутствует твердая его фаза (насыщенный раствор) и система становится гетерогенной, устанавливается динамическое равновесие между всеми компонентами системы типа

$$\underset{\text{Осадок}}{AB} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Раствор}\\(\text{молекулы})}}{AB} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Раствор}\\(\text{ионы})}}{A^+ + B^-}.$$

Область применения закона действующих масс ограничена однородными частями системы: раствор (молекулы) — раствор (ионы). Поскольку в насыщенном растворе при достигнутом равновесии в единицу времени растворяется столько же вещества, сколько выделяется из раствора, то концентрация молекул вещества AB в растворе является постоянной величиной. Уравнение (10) приобретает следующий вид:

$$K[AB] = [A^+][B^-]. \qquad (10')$$

Произведение двух постоянных величин, находящихся в левой части уравнения, также представляет собой константу. Ее называют произведением растворимости и обозначают буквой L. Тогда

$$L = [A^+][B^-]. \qquad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что в насыщенном растворе электролита произведение концентраций ионов при данных температуре и давлении является постоянной величиной.

Если произведение концентраций ионов какого-либо соединения в природном водном растворе превысит значение L (для соответствующих условий), то это соединение выпадает из раствора. Следовательно, величина L характеризует растворимость того или иного электролита в чистой воде. Так, например, при температуре 25° С и атмосферном давлении $L_{BaSO_4} = 1{,}0 \cdot 10^{10}$, $L_{CaCO_3} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$, $L_{CaSO_4} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$. Приведенные цифры показывают, что среди трех солей наибольшей растворимостью обладает $CaSO_4$, наименьшей — $BaSO_4$.

Уравнения (9—11) верны только для разбавленных растворов, общая концентрация которых составляет менее 0,1 г/л. При более высоком содержании растворенных веществ начинает проявляться электростатическое влияние ионов друг на друга. Это влияние общего силового поля, создаваемого всеми ионами раствора, ослабляет эффект взаимодействия между реагирующими компонентами данной системы. В количественном отношении такое ослабление приводит к уменьшению концентрации. Следовательно, величина аналитически найденной концентрации для данных ионов не равна той активной концентрации, при которой

для рассматриваемых температур и давления соблюдается закон действующих масс.

Активную концентрацию называют активностью (a). Между аналитической концентрацией (C) и активностью существует следующая зависимость:

$$a = fC, \tag{12}$$

где f — коэффициент активности, показывающий, во сколько раз активная концентрация отличается от аналитической. При увеличении концентрации раствора коэффициент активности уменьшается, а в разбавленных растворах он увеличивается и с ростом разбавления стремится к единице.

С учетом величины коэффициента активности формулы (9—11) соответственно принимают вид:

$$K = \frac{f_1 [C]^p f_2 [D]^q}{f_3 [A]^m f_4 [B]^n}; \tag{13}$$

$$K = \frac{f_1 [A^+] f_2 [B^-]}{f_3 [AB]}; \tag{14}$$

$$L = f_1 [A^+] f_2 [B^-]. \tag{15}$$

Следовательно, для всех расчетов с использованием закона действующих масс необходимо вводить в формулы величину коэффициента активности.

Коэффициенты активности ионов не могут быть измерены непосредственно, так как весьма сложно зависят от определяющей их концентрации. Для характеристики связи между коэффициентом активности и концентрацией введено понятие ионной силы (μ). Ионная сила раствора является мерой интенсивности электрического поля, создаваемого разноименными ионами в растворе. Ее находят аналитически из соотношения

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \ldots + C_n Z_n^2), \tag{16}$$

где C_1, C_2, C_3 и т. д. — концентрации, г-ионы Z_1, Z_2, Z_3, . . ., Z_n — величины зарядов ионов. Формула (16) может быть несколько

Таблица 16

Коэффициенты для расчета ионной силы по концентрации ионов (мг/л) (Алекин, 1970)

Ион	Коэффициент	Ион	Коэффициент
Ca^{2+}	0,1	Cl^-	0,028
Mg^{2+}	0,17	SO_4^{2-}	0,042
Na^+	0,043	HCO_3^-	0,016
K^+	0,026		

упрощена введением в нее величин концентраций, выраженных в миллиграммах на литр:

$$\mu = (K_1C_1 + K_2C_2 + K_3C_3 + \ldots + K_nC_n)\,10^{-3}/2, \qquad (17)$$

где K_1, K_2, K_3, . . ., K_n — расчетные коэффициенты, приведенные в табл. 16.

С учетом величины ионной силы коэффициенты активности рассчитываются по формуле Дебая — Хюккеля *

$$\lg f = \frac{-AZ^2\sqrt{\mu}}{1 + dB\sqrt{\mu}} + C\mu, \qquad (18)$$

где Z — валентность иона; d — эффективный диаметр иона (табл. 17); A и B — константы, характеризующие растворитель при данных температуре и давлении (табл. 18); C — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости воды, степени гидратации ионов и других факторов, обусловливающих высаливающий эффект; μ — ионная сила раствора (если $\mu < 0{,}05$, величиной C пренебрегают).

Таблица 17

Величина d для некоторых ионов в водных растворах (Алекин, 1970)

$d \cdot 10^8$	Ион
2,5	NH_4^+, Ag^+, Cs^+, Rb^+
3,0	K^+, Cl^-, Br^-, I^-
3,5	OH^-, F^-, HS^-
4,0—4,5	Na^+, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, Hg^{2+}, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}
4,5	Pb^{2+}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-},
5,0	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}
6,0	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{3+}, Co^{2+}
8,0	Mg^{2+}, Be^{2+}
9,0	H^+, Al^{3+}, Cr^{3+}

Расчеты коэффициента активности по формуле (18) при значении $\mu > 0{,}05$ (что соответствует концентрации раствора более 1,2 г/л) производятся с учетом величины C. По В. М. Левченко, ее можно определить из соотношения

$$C = \frac{RT}{2F} Z_1Z_2, \qquad (19)$$

* В последнее время В. Н. Озябкиным (1974) предложен несколько иной, более простой, метод нахождения коэффициента активности ионов, основанный на изучении зависимости этого коэффициента от активности воды и общей моляльности раствора.

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; Z_1Z_2 — произведение зарядов ионов электролита, образовавшего данную пару ионов; $RT/2F$ в зависимости от температуры равно: 10° С — 0,027, 15° С — 0,028, 20° С — 0,029, 25° С — 0,030.

Таблица 18

Значение констант из уравнения Дебая—Хюккеля (18) для водного раствора (Алекин, 1970)

t, °С	A	$B \cdot 10^{-8}$	t, °С	A	$B \cdot 10^{-8}$
0	0,4883	0,3241	35	0,5175	0,3297
5	0,4921	0,3249	40	0,5221	0,3305
10	0,4960	0,3258	45	0,5271	0,3314
15	0,5000	0,3262	50	0,5319	0,3321
20	0,5042	0,3273	55	0,5371	0,3329
25	0,5085	0,3281	60	0,5425	0,3338
30	0,5130	0,3290			

Все параметры, характеризующие концентрацию раствора: константы равновесия, произведение растворимости, ионная сила растворов и т. д., — играют весьма важную роль для понимания процессов миграции химических элементов. Пользуясь методами физико-химических вычислений этих параметров, можно по содержанию одних компонентов судить о количестве других, находящихся с первыми в химическом равновесии; можно расшифровывать процессы, связанные с переходом в раствор, замещением и выпадением в осадок различных компонентов природных вод. Расчет величин ионной силы растворов позволяет вносить поправки в цифры растворимости различных солей, поскольку растворимость значительно изменяется при увеличении ионной силы раствора (по сравнению с дистиллированной водой).

Гетерогенные системы, характеризующиеся в отличие от гомогенных наличием двух и более фаз, подчиняются так называемому правилу фаз Гиббса. В соответствии с этим правилом устанавливаются требования, необходимые для достижения равновесия в системах, в которых не осуществляется химическое взаимодействие, а наблюдается переход составных частей системы из одного агрегатного состояния в другое.

Обозначим F — число фаз системы, т. е. самостоятельных частей, которые отделяются определенными пространственными границами и могут быть механически изолированы друг от друга; K — количество независимых компонентов в системе, наименьшего числа которых достаточно, чтобы построить любую фазу в системе, находящейся в равновесии.* В соответствии с правилом Гиббса

* Напомним, что в физических системах число компонентов равно числу составляющих систему веществ, так как последние не вступают между

в момент физико-химического равновесия имеет место равенство

$$K + 2 - F = n, \qquad (20)$$

где n — число степеней свободы, т. е. возможных изменений параметров системы (температуры, давления, концентрации) без изменения числа фаз.

Количество компонентов в системе может быть самым разнообразным, и поэтому существуют одно-, двух-, трехкомпонентные и т. д. системы. Число степеней свободы также может быть разным. Если $n = 0$, то система называется инвариантной. Это значит, что она не допускает изменений ни температуры, ни давления, ни концентрации без нарушения равновесия. Если $n = 1$, то система моновариантная (имеет одну степень свободы), что позволяет изменить один какой-либо параметр и равновесие при этом не нарушится. При $n = 2$ система бивариантная и т. д.

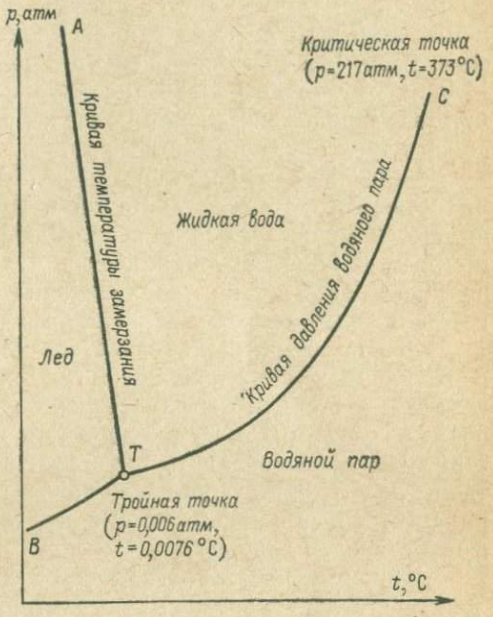


Рис. 12. Диаграмма состояний воды при данных давлениях и температурах (Тугаринов, 1973).

Примером однокомпонентной системы является чистая вода, которая, как известно, при различных условиях может быть однофазной (пар), двухфазной (жидкая вода — пар) и трехфазной (лед — жидкая вода — пар). Диаграмма фазовых состояний воды при данных давлении и температуре показана на рис. 12.

Выберем точку в пределах какого-либо из полей диаграммы, отвечающих наличию одной фазы воды, например нижнего правого поля (водяной пар). Нетрудно убедиться в том, что число степеней свободы при этом будет равно двум: $n = 1 + 2 - 1 = 2$. Следовательно, в данном поле изменение и температуры, и давления не изменит фазового состояния воды: она останется паром и изменится только его объем.

собой в химическое взаимодействие. В химических системах число компонентов меньше числа составляющих веществ на число химических уравнений, по которым вещества, образующие систему, обратимо реагируют между собой при данных условиях существования системы (Болдырев, 1974).

Если выбранная точка располагается на одной из пограничных линий (например, TC), то система становится двухфазной (жидкая вода — пар); число степеней свободы равно единице, так как $n = 1 + 2 - 2 = 1$. В этом случае равновесие будет сохраняться только тогда, когда при произвольном изменении одной переменной (t или p) другая переменная изменится соответственно первой. Иначе нарушится равновесие между жидкой и парообразной фазами воды и пар превратится в жидкость или наоборот.

Инвариантной является система в точке T (ее называют тройной точкой воды). В ней одновременно присутствуют пар, жидкая вода и лед. Число степеней свободы равно нулю: $n = 1 + 2 - 3 = 0$. В этой точке нельзя произвольно изменять ни одну из переменных: каждое изменение повлечет за собой нарушение равновесия и переход одной фазы в другую.

Таким образом, даже чистая вода в условиях верхних геосфер является гетерогенной системой и ее фазовые превращения подчиняются правилу фаз Гиббса. Значительно сложнее ведет себя природная вода, которая всегда находится в определенном подвижном равновесии с твердым телом (горная порода), природным газом и содержит самые различные растворенные вещества.

В качестве примера, свидетельствующего о влиянии на воду растворенных в ней солей, которые одновременно могут находиться и в твердой фазе (насыщенный раствор), приведем систему вода — раствор $CaSO_4$ (ангидрит) и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс). Эта система способна создавать пять фаз: ангидрит, гипс, жидкий раствор, лед и пар. Правило Гиббса показывает, что увеличение количества фаз в такой системе ведет к постепенному уменьшению в ней степеней свободы:

1. Ненасыщенный раствор одной соли (раствор, пар): $n = 2 + 2 - 2 = 2$ — система бивариантная.

2. Насыщенный раствор одной соли (твердая фаза, раствор, пар): $n = 2 + 2 - 3 = 1$ — система моновариантная.

3. Насыщенный раствор одной соли и лед (твердая фаза, раствор, пар, лед): $n = 2 + 2 - 4 = 0$ — система инвариантная.

4. Насыщенный раствор обеих солей (твердая фаза $CaSO_4$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, раствор, пар, лед): $n = 2 + 2 - 5 = -1$ — система существовать не может.

Правило фаз Гиббса широко применяется в геохимии. Поскольку в природе инвариантные системы практически не распространены, а наиболее часто встречаются системы бивариантные (в связи с постоянно происходящими изменениями температуры и давления), подставляя в формулу (20) $F = 2$, получим $K + 2 - 2 = n$, т. е. $K = n$.

Отсюда вытекает сформулированное В. М. Гольдшмидтом минералогическое правило фаз: максимальное число твердых минералов, которые одновременно устойчиво существуют при произвольных давлении и температуре, равно числу компонентов, составляющих эти минералы.

Правило Гольдшмидта основывается на установившемся равновесии, когда образуются конечные продукты той или иной реакции, отвечающей конкретной физико-химической обстановке. Но в природе условия могут меняться гораздо быстрее, чем одни фазы превращаются в другие. При этом образуются неустойчивые минералы, которые затем через ряд промежуточных состояний переходят в устойчивые. Такие превращения наблюдаются при осадкообразовании (кристаллизации минералов из водных растворов) в бассейнах седиментации; в зоне гипергенеза при выветривании горных пород; при быстром застывании магмы, когда возникают неустойчивые модификации минералов в форме стекол, которые лишь потом раскристаллизовываются.

Следовательно, опираясь на изучение конкретных природных ассоциаций минералов и учитывая правило фаз Гиббса, можно решать очень важные в геохимии вопросы, связанные с выявлением неравновесных, или так называемых «запрещенных», ассоциаций минералов. Правило фаз Гиббса помогает также в решении ряда практических производственных задач: оно применяется в металлургии, галургии, производстве различных строительных материалов, пластмасс и пр., т. е. во всех случаях, когда процессы протекают в химических многофазных системах.

Весьма важным параметром среды, в значительной мере обусловливающим процессы миграции химических элементов, является показатель водородных ионов (pH). Эта величина, представляющая собой обратный логарифм из концентрации водородных ионов, для водных растворов определяется ионным произведением воды ($K_в$), при атмосферном давлении и температуре 22° С равным 10^{-14}. В идеально-нейтральном растворе pH = = pOH = 7, в кислом pH $<$ 7, в щелочном pH $>$ 7.

Необходимо учесть, что принятые методы определения pH позволяют находить не реальную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворе, а их активность $f\,[H^+]$. Для различных гидрохимических расчетов именно последняя величина и нужна; если же требуется определить истинную концентрацию ионов водорода в растворе, то найденное значение следует разделить на коэффициент активности (f). Для пересчета числовых значений активных концентраций водородных ионов в единицы pH и наоборот можно пользоваться соответствующими таблицами (Болдырев, 1974, с. 243).

По А. Е. Ферсману, характеристикой миграционной способности элемента в водной среде является величина pH, при которой начинается выпадение из раствора гидроокиси данного элемента. Эта величина зависит от свойств элемента (радиуса, валентности, поляризации и т. д.), а также от условий среды (температуры раствора, концентрации его и т. д.). Примерные значения pH (при нейтрализации кислых растворов) начала осаждения гидроокисей некоторых элементов составляют (Щербина, 1972):

$U(OH)_4$	1,68	$Pb(OH)_2$	6,05
$Sn(OH)_4$	2,0	$Fe(OH)_2$	6,49
$Zr(OH)_4$	2,05—2,47	$Ni(OH)_2$	6,7
$Fe(OH)_3$	2,48—2,7	$Ca(OH)_2$	6,71
$Sn(OH)_2$	2,3—3,2	$Zn(OH)_2$	6,8
$Ti(OH)_3$	4,0	$Co(OH)_2$	7,2
$Al(OH)_3$	4,1—4,3	$Hg(OH)_2$	7,3
$Bi(OH)_3$	4,5—5,5	$La(OH)_3$	8,4
$Cr(OH)_3$	5,1	$Mn(OH)_2$	8,5—8,8
$Cu(OH)_2$	5,4—6,1	$AgOH$	9,8
$Be(OH)_2$	5,7	$Mg(OH)_2$	10,5
		$Ca(OH)_2$	12,47

Как видно из приведенных данных, многие металлы могут мигрировать (находиться в природных водах в растворе) лишь при значениях pH < 5, т. е. в условиях кислой среды, когда низкие концентрации ионов OH^- не способствуют образованию гидратов окислов металлов; ряд металлов хорошо мигрирует в нейтральной и щелочной средах.

В зависимости от величины pH изменяются и формы нахождения в растворе различных слабых кислот, таких, как угольная, сероводородная, борная, фосфорная и др. Константы диссоциации этих кислот выражаются очень малыми величинами. Например, для угольной кислоты

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3{,}7 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}7 \cdot 10^{-11};$$

для сероводородной кислоты

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 0{,}91 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 2 \cdot 10^{-15}.$$

Зная константы равновесий, можно рассчитать форму нахождения слабых кислот в водных растворах. Она в значительной мере зависит от величины pH: с ее уменьшением (т. е. в кислой среде) диссоциация этих кислот подавляется почти нацело и они присутствуют в виде молекул; с увеличением pH степень диссоциации слабых кислот возрастает.

Некоторые растворы обладают свойством достаточно четко сохранять постоянство концентрации водородных ионов как при добавлении в них кислот или щелочей, так и при разведении. Такие растворы называются буферными. По составу буферы разделяются на два типа: 1) образованные слабой кислотой и ее солью, содержащей сильное основание; 2) образованные слабым основанием и его солью, содержащей сильную кислоту. В качестве примера приведем так называемый ацетатный буфер, состоящий из CH_3COOH (слабая кислота) и CH_3COONa (соль слабой кислоты). В водном растворе имеет место диссоциация

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+;$$

$$CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COO^- + Na^+.$$

Из реакций следует, что концентрация водородных ионов ацетатного буфера зависит от степени диссоциации кислоты. В соответствии с законом действующих масс константа диссоциации составит

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]},$$

отсюда

$$[H^+] = K\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}. \qquad (21)$$

Уксусная кислота принадлежит к очень слабо диссоциирующим соединениям. Добавление ацетата натрия, содержащего одноименный с ней ион CH_3COO^-, подавляет диссоциацию кислоты в еще большей степени, вследствие чего концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH может быть принята равной общей концентрации кислоты. Соль (CH_3COONa) диссоциирует практически полностью, поэтому концентрацию ионов CH_3COO^- можно полагать равной общей концентрации соли в буферном растворе. Тогда, опираясь на формулу (21), можно написать

$$[H^+] = K\frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}. \qquad (22)$$

Из равенства (22) следует, что разбавление раствора не изменит величину pH буфера, поскольку в одинаковой мере разбавляются и кислота, и соль. Добавление небольших количеств кислоты или щелочи также не изменит pH, потому что кислота (например, HCl) повысит концентрацию CH_3COOH и снизит степень ее диссоциации, а щелочь будет нейтрализоваться уксусной кислотой.

Свойство буферных систем удерживать на определенном уровне величину pH не безгранично и зависит от количества добавляемых кислот или щелочей. Способность буферных систем противодействовать смещению реакции среды измеряется буферной емкостью. Она выражается количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить pH на единицу. Величина буферной емкости зависит от соотношения компонентов буфера и их концентрации. В природных условиях распространены и имеют большое значение фосфатные, бикарбонатные, аммонийные, белковые и другие буферы.

Таким образом, величина pH является одним из главнейших показателей, контролирующих присутствие в водном растворе большинства химических элементов и определяющих форму их нахождения в растворе. Известно, что pH принадлежит к числу важных констант и в биологических процессах. Например, pH крови человека равняется 7,36; малейшее отклонение от этого значения ведет к серьезным нарушениям в жизнедеятельности организма, и лишь присутствие мощных буферов обеспечивает стабильность pH крови. Большую роль играет показатель водородных ионов в технике: его используют в ряде случаев в качестве

величины, свидетельствующей о степени готовности продукции в пищевой промышленности, виноделии, гидролизной промышленности и пр. От показателя водородных ионов зависит окислительно-восстановительный потенциал многих природных водных систем.

Параметр, характеризующий окислительно-восстановительные свойства водной среды, называется **окислительно-восстановительным потенциалом** (или редокс-потенциалом).

Напомним, что окислительно-восстановительные процессы сопровождаются изменением валентности реагирующих веществ. Окислением называется реакция отдачи электронов: $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$. При восстановлении электроны присоединяются: $Mn^{7+} + 5e \rightarrow Mn^{2+}$. Реакции окисления и восстановления всегда протекают одновременно: один элемент окисляется, другой восстанавливается.

Если платиновую пластинку опустить в раствор окислителя (например, $FeCl_3$), а вторую такую же — в раствор восстановителя (например, $SnCl_2$), разделить растворы электролитов пористой перегородкой, а затем соединить пластинки металлическим проводником, то возникнет электрический ток. Причина его образования заключается в том, что ионы олова окисляются ($Sn^{2+} - 2e \rightarrow Sn^{4+}$), ионы железа восстанавливаются ($Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$). Инертный металл платина играет роль передатчика электронов: олово отдает их, а железо отнимает от пластинки, сама же платина не претерпевает никаких химических превращений.

Рассмотренная окислительно-восстановительная система носит название гальванического элемента. Электроды таких элементов представляют собой пластинку из благородного металла (в приведенном примере из платины), опущенную в раствор разнозаряженных ионов. Потенциал, возникающий на границе соприкосновения пластинки с раствором, называется редокс-потенциалом.

Величина и знак редокс-потенциала зависят от соотношения активных концентраций ионов разных зарядов в растворе, поскольку характер и направление окислительно-восстановительной реакции определяются тем, как легко восстановитель отдает электроны и как прочно электроны связывает окислитель. Сказанное позволяет отображать окислительно-восстановительные свойства любых систем при помощи редокс-потенциала, возникающего на поверхности пластинки благородного металла при погружении ее в эти системы. Потенциал обозначается Eh и выражается в вольтах и милливольтах.

Из физической химии известно, что

$$Eh = Eo + \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \qquad (23)$$

где Eo — так называемый нормальный окислительно-восстановительный потенциал данной системы; n — число участвующих в реакции валентных электронов; [Ox] — активная концентрация окисленной формы компонента; [Red] — активная концентрация восстановленной формы компонента.

Из уравнения (23) видно, что при [Ox] = [Red] имеет место равенство Eh = Eo. Отсюда следует, что нормальный окислительно-восстановительный потенциал представляет собой потенциал данного электрода при условии, что активные концентрации ионов обоих зарядов (т. е. окисленной и восстановленной форм) равны друг другу; в качестве «нормального» электрода используются водородный, каломельный и др.*

Нормальный потенциал любой окислительно-восстановительной системы может быть вычислен по формуле

$$Eo = \frac{\Delta Z}{23{,}06n}, \qquad (24)$$

где ΔZ — стандартное изменение свободной энергии реакции, отнесенное к 1 молю или 1 г-иону; n — число участвующих в реакции валентных электронов. Вследствие того что ΔZ может принимать положительные или отрицательные значения (т. е. процесс может идти или с выделением, или с поглощением энергии), Eo также может иметь знак «+» или «—». В табл. 19 приведены величины нормальных потенциалов некоторых природных систем.

Из уравнения (23) следует, что Eh также может быть положительной или отрицательной величиной. В первом случае это означает, что рассматриваемая система является более окисленной по сравнению со «стандартной водородной системой», во втором — она принадлежит к более восстановленной системе, чем стандарт.

Направление окислительно-восстановительных процессов определяется величинами нормальных потенциалов: более электроположительная система является окислителем по отношению к менее положительной и любой электроотрицательной. В качестве примера приведем реакцию $2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+$. В ней железо (Eo = +0,771) по отношению к урану (Eo = +0,334) выступает в качестве окислителя, так как имеет более высокий положительный нормальный окислительно-восстановительный потенциал.

Щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca) обладают очень низкими величинами нормальных потенциалов, они

* Напомним, что нормальный водородный электрод представляет собой V-образную трубку, один конец которой запаян и в него введена платиновая проволока. Трубка заполняется раствором кислоты, затем в закрытое колено впускают чистый водород. Газ поднимается наверх, создает газовый пузырек и частично адсорбируется платиной. Молекулы водорода в платине диссоциируют на ионы по схеме $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$, в связи с чем электрод является не платиновым, а водородным. Величина потенциала его зависит от активности водородных ионов в растворе, давления газообразного водорода и температуры. При $f[H^+] = 1$ г-ион/л и $pH_2 = 1$ атм (101325 Па) потенциал водородного электрода условно принимается за нуль.

Таблица 19

Нормальные (стандартные) окислительно-восстановительные потенциалы (Eo) для некоторых систем ($t = 25$ °C) (Перельман, 1965)

Для условий сильнокислой среды		Для условий сильнощелочной среды	
Система	Eo, В	Система	Eo, В
$Na = Na^+ + e$	−2,71	$Ca + 2OH^- = Ca(OH)_2 + 2e$	−3,03
$Ca = Ca^{2+} + 2e$	−2,87	$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e$	−1,245
$Al = Al^{3+} + 3e$	−1,67	$Cr + 3OH^- = Cr(OH)_3 + 3e$	−1,3
$Zn = Zn^{2+} + 2e$	−0,763	$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$	−0,877
$Fe = Fe^{2+} + 2e$	−0,44	$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e$	−0,809
$Pb = Pb^{2+} + 2e$	−0,126	$Co + 2OH^- = Co(OH)_2 + 2e$	−0,73
$H_2 = 2H^+ + 2e$	±0,000	$Ni + 2OH^- = Ni(OH)_2 + 2e$	−0,72
$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	+0,153	$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$	−0,56
$U^{4+} = UO_2^{2+} + 2e$	+0,334	$Co(OH)_2 + OH^- = Co(OH)_3 + e$	+0,17
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	+0,771		
$Ag = Ag^+ + e$	+0,799		
$Au = Au^{3+} + 3e$	+1,50		
$Co^{2+} = Co^{3+} + e$	+1,82		

значительно легче, чем водород, теряют валентные электроны (окисляются) и при этом переходят в состояние положительно заряженного иона (катиона). Указанные металлы являются сильными восстановителями, они разлагают воду, выделяя из нее водород. В условиях земной коры они легко вступают в соединения и в самородном состоянии не встречаются.

Металлы с очень высокими положительными нормальными потенциалами (Au, Ag, Pt и др.), наоборот, с трудом вступают в химические соединения и находятся преимущественно в свободном, самородном состоянии. Прочие металлы занимают в этом отношении промежуточное положение.

Каждый водный раствор характеризуется определенной величиной окислительно-восстановительного потенциала, т. е. способностью окислять или восстанавливать различные вещества. Компонент, концентрация которого влияет на величину потенциала данного раствора, называется электроактивным. Если это влияние имеет решающее значение, то говорят о потенциалзадающем компоненте. В природных водах таковыми могут служить свободный кислород, водород, двухвалентная сера, трех- и двухвалентное железо, двух- и четыреххлористый марганец, органические соединения и др.

Весьма важен вопрос о взаимоотношении между редокс-потенциалом и концентрацией водородных ионов. Это взаимоотношение зависит от конкретных условий реакции. Различают три возможных случая: 1) водородные ионы вовсе не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, Eh не зависит от pH; 2) водородные ионы непосредственно участвуют в окислительно-вос-

становительных процессах; уравнение (23) для таких систем принимает следующий вид:

$$Eh = Eo + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} [H^+]^m, \qquad (23')$$

где m — число ионов водорода, участвующих в реакции; 3) имеет место косвенное влияние концентрации водородных ионов, от которой зависит степень растворимости компонентов, участвующих в реакции.

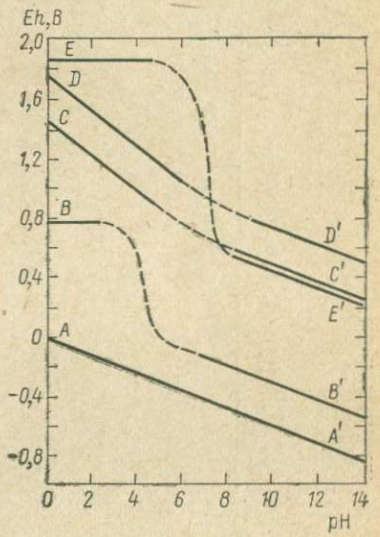


Рис. 13. Вариации окислительных потенциалов в зависимости от pH для некоторых реакций (Мейсон, 1971).

A — $H_2 = 2H^+ + 2e$; B — $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$; C — $Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e$; D — $Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e$; E — $Co^{2+} = Co^{3+} + e$; A' — $H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$; B' — $Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$; C' — $PbO + 2OH^- = PbO_2 + H_2O + 2e$; D' — $Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e$; E' — $Co(OH)_2 + OH^- = Co(OH)_3 + e$.

Во всех случаях, когда ионы водорода непосредственно или косвенно являются участниками реакций, между Eh и pH устанавливается четкая зависимость. Особенно наглядно она видна на диаграммах Eh — pH (рис. 13). Из рисунка следует, что с увеличением pH (т. е. с ростом щелочности раствора) редокс-потенциал уменьшается. Наиболее резко он уменьшается, когда ионы водорода (и гидроксила) входят в уравнения реакций. Поскольку окислительные потенциалы снижаются с ростом pH, реакции окисления протекают тем легче, чем более щелочным является раствор.

Так как при изменении pH среды иным становится общее количество участвующих в реакциях электронов, то элементы в окислительно-восстановительном ряду нередко меняются местами. Например, если в кислой среде реакция $2Fe^{2+} + U^{6+} \rightleftarrows 2Fe^{3+} + U^{4+}$ протекает справа налево, то в щелочной среде она идет слева направо.

Пределы изменения окислительных потенциалов природных сред определяются реакциями, которые могут в них происходить.

Окислительные потенциалы химических реакций в водной среде теоретически ограничиваются потенциалами двух процессов:

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e, \quad Eo = 1{,}23\text{В};$$

$$2H^+ + 2e = H_2, \quad Eo = 0.$$

Из приведенных реакций следует, что окисленная форма любой окислительно-восстановительной пары с потенциалом, более высо-

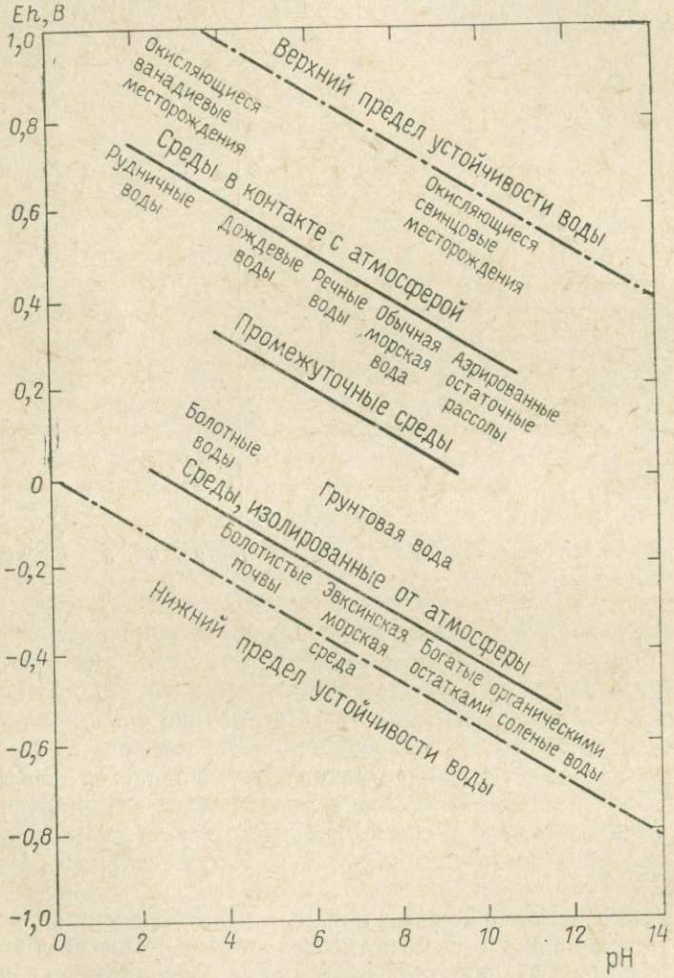


Рис. 14. Зависимость некоторых природных водных сред от Eh и pH (Алекин, 1970).

ким чем 1,23 В, теоретически должна разрушать воду с образованием кислорода. Восстановленная форма любой окислительно-восстановительной пары с потенциалом меньше нуля теоретически

должна разрушать воду с выделением водорода. «Эти ограничения не всегда выполняются вследствие возможности перенапряжения. Явление перенапряжения заключается в том, что выделение водорода или кислорода происходит с измеримой скоростью при потенциалах, превышающих теоретические. Однако все данные химии осадконакопления указывают на то, что эти две реакции действительно регулируют процессы окисления и восстановления в природе» (Мейсон, 1971, с. 175).

Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968) показали приблизительное положение некоторых водных сред на диаграмме Eh — pH (рис. 14). Прямые на ней отражают пределы существования воды на Земле, за этими пределами вода должна разлагаться. Внутри поля, ограниченного прямыми, располагаются водные среды, контактирующие с атмосферой, изолированные от атмосферы и промежуточные.

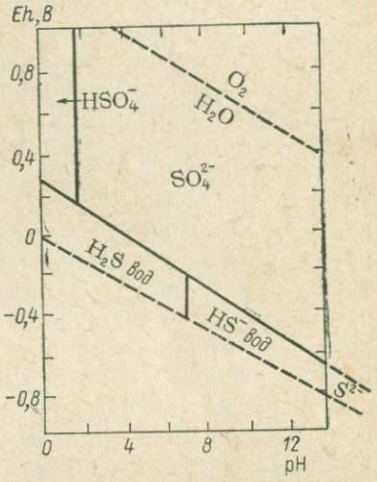


Рис. 15. Возможность существования различных форм соединений серы в зависимости от Eh и pH при t = 25 °С и атмосферном давлении (Алекин, 1970).

Так как поведение многих элементов (с переменной валентностью) зависит от pH среды и величины окислительно-восстановительного потенциала, диаграммы Eh — pH широко используются для изображения условий существования (устойчивости) того или иного компонента. Площадь, в пределах которой компонент на диаграмме присутствует в какой-либо одной форме, называют полем устойчивости данного компонента. На рис. 15 показаны поля устойчивости различных соединений серы. Из рисунка видно, что сера наиболее распространена (устойчива) в виде иона SO_4^{2-}.

Термодинамические данные позволяют рассчитать поля устойчивости для многих соединений. Однако следует учесть, что на Eh — pH-диаграммах изображаются только равновесные условия, т. е. соотношение между соединениями после достижения термодинамического равновесия. В природе оно далеко не всегда имеет место, в связи с чем Eh — pH-диаграммы носят ориентировочный характер. Определенная приближенность их обусловлена также и тем, что поля устойчивости зависят от концентрации растворов, температуры и давления.

В целом значение окислительно-восстановительного потенциала для изучения процессов миграции химических элементов исключительно велико. С учетом этого параметра расшифровываются особенности миграции многих элементов — их рассеяния,

переотложения и концентрации. Решаются и обратные задачи: если установлена специфика миграции хотя бы одного элемента, то судят о величине окислительно-восстановительного потенциала данного природного раствора, а следовательно, и о возможности миграции в нем других элементов.

К числу весьма важных факторов миграции относятся температура и давление.

Температура определяет подвижность и агрегатное состояние вещества (физико-химические фазы); скорость химических реакций, скорость и последовательность кристаллизации из расплавов и растворов; дифференциацию элементов по их критическим температурам; внутренние равновесия воды и т. д.

Считается, что в земной коре температуры колеблются от 1500—1800° С в глубоких ее частях до —85° С на поверхности литосферы (в Антарктиде). В указанных пределах и осуществляются все основные процессы на Земле: формирование горных пород, рудных месторождений и процессы гипергенеза. Температура той или иной геохимической системы не постоянна; она или повышается, или понижается. При понижении температуры происходит дифференциация элементов: разобщение металлов от нерудных элементов, легколетучих газов от труднолетучих соединений и т. д. При повышении температуры идет обычно обратный процесс: смешение в едином расплаве элементов, которые до этого были разобщены.

Температуры геохимических процессов являются важным фактором генетических классификаций в минералогии, учении о полезных ископаемых и т. д. Для определения этих температур широко применяются различные геологические и минералогические методы. Минералогические методы в большинстве случаев основаны на использовании так называемых типоморфных минералов. К ним относятся минералы, которые по тем или иным причинам занимают строго определенное место в геохимических процессах и благодаря этому свидетельствуют об условиях температур и времени течения последних. Типоморфным может быть сам минерал, чаще же — отдельные свойства его (облик кристаллов, окраска, наличие примесей и т. д.).

В последние годы открыт метод измерения температур формирования минералов по газовым и жидким включениям в них, представляющим остатки среды, из которой шло минералообразование в момент консолидации рудной залежи, пегматита или иного геологического тела. Метод основан на том, что газово-жидкие включения, характеризующиеся наличием поверхностей раздела между разными фазами, путем постепенного нагрева приводят в гомогенное состояние. Этот момент отвечает минимальной температуре образования данного минерала.

Роль температурного фактора чрезвычайно велика в гидрогеохимических процессах, поскольку преимущественно от температуры (и давления) зависит состояние внутренних равновесий

чистой воды и поведение химических элементов в водных растворах. Значение температуры как фактора равновесия различных систем установлено физической химией. Константы равновесия связаны с температурой следующей зависимостью (формула Вант — Гоффа):

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right), \qquad (25)$$

где K_1 и K_2 — константы при температурах t_1 и t_2; Q — теплота реакции; R — газовая постоянная, равная 1,98 кал.

Равенство показывает, что сдвиг равновесия систем в зависимости от температуры в ту или иную сторону определяется тепловым эффектом реакции. Возможны два случая:

1. Реакция является экзотермической, т. е. идет с выделением тепла. Тогда $Q > 0$ и $t_2 > t_1$, а значит, и бином $\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right) > 0$. Подставляя эти величины в уравнение (25), получим, что $\ln K_2 - \ln K_1 > 0$, т. е. $K_2 > K_1$. Следовательно, в случае экзотермической реакции повышение температуры должно сдвигать ее в левую сторону, а понижение — в правую.

2. Аналогичные рассуждения свидетельствуют о том, что для эндотермической реакции, идущей с поглощением тепла, повышение температуры (или понижение) произведет обратный эффект.

В. С. Соболев показал большую роль понижения температуры в различных геохимических процессах: понижение способствует реакциям, идущим с поглощением воды, т. е. приводит к образованию минералов, содержащих все большее и большее количество воды; увеличивает активность CO_2 и ангидридов более сильных кислот, что обусловливает разрушение простых и двойных силикатов, содержащих сильные основания, с их выщелачиванием и образованием карбонатов и минералов других классов, с одной стороны, и силикатов наиболее слабых оснований, в первую очередь глинозема, — с другой; уменьшает взаимную растворимость твердых фаз; способствует распаду изоморфных смесей и возникновению минералов, приближающихся к чистым химическим соединениям, и т. д.

Весьма важным фактором миграции является давление. Для геохимических процессов нижний предел давления принимается равным атмосферному давлению на границе тропо- и литосферы, верхний с учетом того, что геохимические процессы доступны наблюдению до глубины 30 км, считается около 3000 атм ($903{,}975 \times 10^6$ Па).

Давление и температура тесно связаны друг с другом. Оба параметра входят во многие уравнения химической термодинамики, и поэтому их изменение определяет сдвиг равновесий в геохимических системах в ту или другую сторону. Роль давления в процессах миграции можно проиллюстрировать следующими примерами (Сауков, 1966).

Уменьшение давления над магматическим очагом (допустим, в результате тектонических разломов) ведет к выделению летучих соединений, которые дают начало пневматолитовым и гидротермальным месторождениям. Имеет значение также боковое давление, которое увеличивает растворимость минералов в направлении давления: атомы при таком давлении перемещаются и минералы (кристаллы) располагаются широкими плоскостями перпендикулярно давлению.

В реакциях, идущих с увеличением объема, возрастание давления смещает их влево, а уменьшение — вправо. Например, из схемы

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 4HF$$

видно, что этот процесс осуществляется с расширением. Значит, на больших глубинах, где велико давление, он должен идти в сторону образования SiF_4, тогда как близ поверхности Земли будет выделяться кварц. Такой вывод вполне подтверждается наблюдениями над природными процессами.

Давление смещает точку плавления вещества, причем направление смещения зависит от изменения удельного объема. Так, если удельный объем твердой фазы больше, чем жидкой, то возрастание давления приводит к переходу твердой фазы в жидкую, т. е. снижает точку плавления. Это хорошо согласуется с известным фактом понижения температуры плавления льда на 0,077° С при повышении давления на 1 атм (101 325 Па). Если же объем твердой фазы меньше, чем жидкой, то увеличение давления способствует повышению точки плавления. Например, для железа температура плавления растет на 0,011° С при возрастании давления на 1 атм (101 325 Па).

По А. А. Беусу, в условиях больших глубин (высоких давлений и температур) повышение давления резко увеличивает тенденцию к образованию комплексных ионов в гидротермальных растворах, существенно уменьшая тем самым активность анионов и катионов, входящих в состав комплексной группы. Когда же такие растворы проникают в зоны пониженных давлений, происходит распад комплексных ассоциаций, сопровождающийся возрастанием диссоциированности соединений и активности ионов.

В. В. Щербина показал зависимость изоморфных замещений от давления. По его данным, в условиях высоких давлений наблюдаются изоморфные примеси, вызывающие уменьшение параметров кристаллической решетки. Другими словами, в одном и том же минерале более крупные замещающие катионы, обычные в близповерхностных условиях, сменятся на глубине более мелкими катионами. Например, в железистых минералах при повышенных давлениях можно ожидать нахождения магния — мелкий катион, но не марганца — крупный катион; необходимо иметь в виду, однако, что закономерность эта верна лишь при условии, если марганец может уходить из системы.

Таким образом, значительные колебания давлений и температур являются важнейшими факторами миграции химических элементов, поскольку определяют прежде всего их физическое состояние: расплавление, растворение, отщепление газовой фазы при одних условиях или, наоборот, кристаллизацию и сжижение при других. От давления и температуры во многом зависят направления самых различных химических процессов и реакций, причем во влиянии этих параметров проявляется всеобщий диалектический закон единства действия и противодействия.

§ 2. Формы миграции

Вопрос о формах миграции химических элементов в водной среде принадлежит к числу очень сложных. В настоящее время многие аспекты этой проблемы находятся в стадии разработки и далеко не для всех компонентов, содержащихся в природной воде, известны формы миграции. Сложность заключается прежде всего в отсутствии аналитических приемов для раздельного определения ряда форм, в которых компоненты находятся в природной воде. Затруднено пока также и выявление форм миграции путем математического расчета, поскольку для многих компонентов плохо изучены равновесия, в которых они участвуют, и не известны величины констант равновесия.

В то же время при гидрогеохимических исследованиях весьма важно установить, в каком виде находятся химические элементы в водном растворе. От этого зависят выбор последовательности анализа, изучение особенностей миграции элементов в природных водах — условий их рассеяния, перераспределения и накопления, а также возможность использования воды для различных практических целей, в том числе для поисков месторождений полезных ископаемых.

Ниже рассматривается общая схема форм миграции химических элементов в природных водах. Различают три основные формы миграции вещества: истинно-растворенную, коллоидную и взвешенную. Отличаются они друг от друга преимущественно размерами частиц. Считается, что размеры первых обычно не превышают 10 Å, вторых 10—1000 Å, величина третьих составляет более 1000 Å. Для природных вод характерна истинно-растворенная форма нахождения вещества.

Истинно-растворенная форма миграции. Эта форма присуща неэлектролитам и электролитам.

Растворы неэлектролитов состоят из незаряженных частиц. Большей частью это так называемые молекулярные растворы. В молекулярной форме мигрируют главным образом органические соединения и многие растворенные газы. Известно, что существует аналогия между газообразным состоянием вещества и состоянием вещества в разбавленном растворе. И в том, и в другом случае частицы распространяются во всем предоставленном

им объеме. Движение частиц при этом вызывается диффузией; диффузия продолжается до тех пор, пока концентрация молекул вещества не станет одинаковой во всех слоях раствора. Когда диффузия осуществляется односторонне, через полупроницаемую перегородку (через которую могут свободно проходить молекулы воды, но не может проникать растворенное вещество), ее называют осмосом. Гидростатическое давление, которое надо приложить, чтобы задержать осмос, называют осмотическим давлением.

Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам Рауля, в соответствии с которыми устанавливаются простые соотношения между давлением пара каждого компонента раствора, изменением его температур замерзания, кипения и содержанием в нем (концентрацией) того или иного растворенного вещества. Среди неэлектролитов от этих законов сильно отклоняются высокомолекулярные органические вещества. Вследствие особенностей строения они в ряде случаев ведут себя как коллоиды — обладают очень малыми скоростями диффузии, высокой вязкостью, склонны к набуханию и т. д. Однако растворы их все же считаются истинно-молекулярными, поскольку в отличие от коллоидных растворов они обладают определенной термодинамической устойчивостью.

В растворах электролитов вещество частично или полностью находится в виде ионов. В природных условиях электролиты образуют растворы от разбавленных до концентрированных и сильноконцентрированных. Наличие ионов и высокие концентрации обусловливают значительные отклонения растворов электролитов от законов Рауля и приводят к большой сложности их строения.

Принято разделять электролиты на два класса (Гаррелс, Крайст, 1968): неассоциированные (диссоциированные) и ассоциированные.

К первым относят такие соединения, которые находятся в растворе исключительно в виде простых анионов и катионов (обычно гидратированных). Главным критерием, определяющим отнесение электролита к данному классу, служит отсутствие убедительных доказательств какой-либо формы ассоциации для них. Неассоциированными, или сильными, электролитами считаются соли типа NaCl, KCl и др. В водных растворах (преимущественно разбавленных) при нормальных условиях они практически на 100% диссоциируют на ионы.

Ассоциированные электролиты подразделяются на слабые электролиты и ионные пары. Слабые электролиты — это такие соединения, которые могут существовать в растворе в виде недиссоциированных молекул и ионов. К ним относятся различные кислоты, некоторые основания, реже — неорганические соли. Типичным примером может служить угольная кислота, в которой наряду с ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} содержатся недиссоциированные молекулы H_2CO_3.

Ионными парами называют ассоциации противоположно заряженных ионов, образующихся в результате лишь электростатического взаимодействия (в отличие от молекул, возникающих за счет ковалентных связей). Процесс ассоциации происходит вследствие увеличения концентрации раствора, когда между ионами возрастает электростатическое притяжение. Ионные пары могут быть нейтральными: $[CaSO_4]$, $[MgSO_4]$, $[CaCO_3]$ — или нести заряд: $[MgHCO_3]^+$, $[CaHCO_3]^+$ и т. д. Склонность к образованию ионных пар велика у карбонатных, сульфатных, магниевых и кальциевых ионов; у ионов хлора, калия, в меньшей степени натрия она проявляется слабо. С количественной стороны формирование ионных пар характеризуется в соответствии с законом действующих масс константами равновесия. Величины некоторых из них, выраженные в виде отрицательных логарифмов, приведены в табл. 20.

Таблица 20

Константы равновесия для некоторых компонентов водных растворов (Алекин, 1970)

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

В разбавленных растворах процент ионных пар очень не велик; по мере роста концентрации количество ионных пар увеличивается за счет уменьшения свободных ионов. В высококонцентрированных водных растворах взаимодействие между растворенными частицами настолько возрастает, что свободных ионов становится гораздо меньше, чем ассоциированных. При этом, возможно, образуются и более сложные формы, чем ионные пары.

Точная количественная оценка ионных пар весьма затруднена, поскольку один и тот же ион образует пары с различными ионами. Например, кальций дает ионные пары с сульфатным, карбонатным, гидрокарбонатным, фосфатным, кремнекислым и прочими анионами. Последние же в свою очередь зависят от других катионов (Mg, Al, Fe и др.), с которыми они также образуют пары. В результате обычно возможна лишь приближенная оценка соотношения между отдельными формами электролита в водном растворе. Из табл. 21 видно, что число свободных ионов кальция уменьшается с возрастанием концентрации раствора.

Необходимо отметить, что не всегда можно решить, как следует называть данный растворенный компонент, относящийся к ассоциированным электролитам: слабым электролитом или ионной парой. Поэтому такое разграничение скорее проводится для удобства.

Таблица 21

Формы нахождения кальция в разбавленных растворах (Алекин, 1970)

Компонент	Содержание компонентов в растворе (при $t = 10-20$ °С)		
	1-м	2-м	3-м
	мг/л		
Ca^{2+}	48,1	140	180
Mg^{2+}	11,0	36	96
$Na^+ + K^+$	6,3	115	161
$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	155	366	566
SO_4^{2-}	40,2	240	336
Cl^-	5,7	140	246
	% молей		
Ca^{2+}	90,2	82,0	81,8
$[CaCO_3]$	3,5	1,1	0,9
$[CaHCO_3]^+$	4,1	4,9	4,8
$[CaSO_4]$	2,2	12,0	12,5

Итак, электролиты присутствуют в водном растворе в виде различных ионов, молекул и ионных пар.

Ионы принято разделять на простые и сложные (комплексные). Примером простых ионов служат K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^- и т. д.; сложных — SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, UO_2^{2+} и т. д.

Способность электролитов образовывать простые или сложные ионы зависит от многих факторов, в том числе и от валентности иона и его размера (радиуса). В. М. Гольдшмидт, опираясь на соотношение этих параметров (т. е. на величину ионных потенциалов), разделил элементы на группы. Деление В. М. Гольдшмидта, несмотря на несколько условный его характер, представляет определенный интерес и не утратило своего значения и в настоящее время. Выделяются три группы элементов:

I. Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg,

Co, Cu, Mn, Zn, Ni, Fe и др.

Элементы первой строки мигрируют преимущественно в виде простых ионов (катионов) в любых средах, второй строки — также

в виде простых ионов, но только в слабокислых и кислых средах.

II. V, Se, Cr, Zr, Al, Be, Fe, Ti и др.

Основное свойство этих элементов — способность гидролизоваться в водных растворах (преимущественно при pH > 7) с образованием малорастворимых гидратов окисей; многие элементы в природных условиях характеризуются свойством амфотерности.

III. Mn, Si, B, P, S, C, N и др

Эти элементы обладают ярко выраженной способностью образовывать сложные анионы с кислородом (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^- и пр.), в виде которых и мигрируют в водных растворах.

Обобщая приведенную схему, можно сказать, что элементы первой группы имеют четко проявляющуюся тенденцию к катионогенности * (мигрируют главным образом в виде простых катионов), третьей группы — к анионогенности * (мигрируют в виде сложных анионов).

Наиболее обширна (в нее входит подавляющее число химических элементов) и хуже всего изучена вторая группа элементов. Основные особенности элементов второй группы заключаются в том, что они, обладая способностью гидролизоваться, характеризуются низкой величиной произведения растворимости гидратов окисей, вследствие чего миграционная способность их должна быть минимальной. С другой стороны, в соответствующих геохимических условиях они оказываются элементами-комплексообразователями и обладают повышенной растворимостью.

Напомним, что комплекс состоит из центрального атома (иона) и радикалов (их называют аддендами, или лигандами, являющимися донорами электронов). В качестве примера комплексных ионов приведем следующие:

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-},\quad [UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-},$$

$$[Cu(CO_3)_2]^{2-},\quad [HCu(CO_3)_2]^{-}\text{ и т. д.}$$

Диссоциация комплексных соединений происходит в две стадии: 1) комплекса — на сложный комплексный и простой ионы; 2) сложного комплексного иона — на более простые комплексные ионы. Например:

$$1)\ Na_4[(UO_2)(CO_3)_3] \rightleftarrows 4Na^+ + [UO_2(CO_3)_3]^{4-};$$

$$2)\ [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftarrows UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-}.$$

Адденд может быть связан с одним, двумя и большим числом атомов. Максимальное число аддендов, координирующихся с центральным атомом, равно максимальному координационному числу последнего. Два, три и более адденда, соединяясь с ионом

* Термины заимствованы у М. Г. Валяшко (1955).

металла, образуют хелатные комплексы; хелаты имеют большую устойчивость в водных растворах.

Химия комплексных соединений отличается сложностью. По Р. А. Хорну, нельзя провести четкую границу между настоящими комплексными ионами и ионными парами. В качестве возможного критерия для разделения этих двух типов образований он считает поведение их гидратных оболочек: в ионной паре оболочки остаются неизменными, лишь слегка перекрываясь,

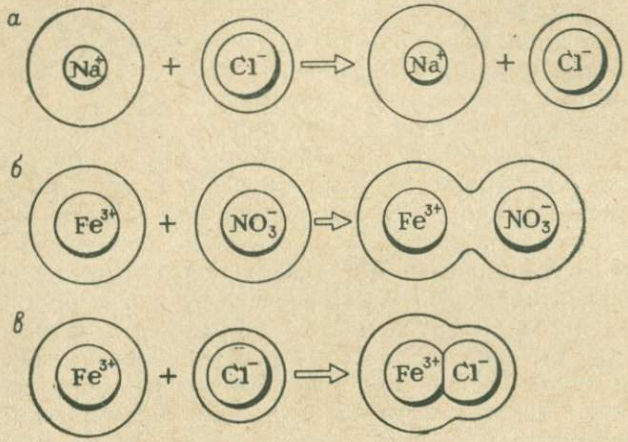


Рис. 16. Образование ионной пары и комплексного иона (Хорн, 1972).

а — сильный электролит; *б* — образование ионной пары; *в* — образование комплексного иона $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Cl^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O$.

тогда как в комплексных ионах оболочки реагирующих частиц сливаются в единую гидратную оболочку (рис. 16). «В первом случае, — пишет Р. А. Хорн, — изменение объема очень мало, во втором — значительно. Следовательно, образование ионных пар не должно зависеть от давления, в то время как на процесс образования комплексных ионов изменение внешнего давления будет сказываться» (1972, с. 133).

Установлено, что для большинства элементов «комплексообразование увеличивает pH гидролиза, так как ион элемента, частично или полностью связанный с аддендом, подвержен гидролизу в гораздо меньшей степени, чем соответствующий простой гидратированный ион. Растворимость комплексных соединений обычно значительна, поэтому комплексообразование существенно расширяет диапазон водной миграции элементов-комплексообразователей. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем слабее его гидролизуемость и, следовательно, выше его миграционная способность в водах» (Крайнов, 1973, с. 21).

Устойчивость комплексов определяется в соответствии с законом действующих масс константой нестойкости. Последняя пред-

ставляет собой отношение произведения концентраций простых ионов к концентрации комплексных ионов. Например, константа нестойкости комплекса $[HgI_4]^{2-}$ составляет

$$K = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]} = 10^{-31}.$$

Чем меньше величина этой константы (т. е. чем больше число, стоящее со знаком «—» в показателе степени), тем прочнее данный комплекс.

По К. Б. Яцимирскому, убывающая устойчивость комплексов, образуемых элементами в водных растворах, выражается рядами:

для трехвалентных катионов —

$$Ti > Bi > Sb > Fe > Cr > Al;$$

для двухвалентных катионов —

$$Hg > Pd > Cd > Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Fe > Mn > Mg;$$

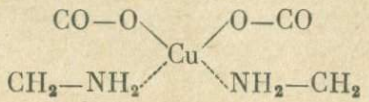
для одновалентных катионов —

$$Au > Ag > Cu > Na.$$

К. Б. Яцимирский отмечает, что существуют оптимальные соотношения размеров реагирующих компонентов, при которых комплекс характеризуется наибольшей устойчивостью: катионы с малым радиусом образуют самые устойчивые соединения с небольшими анионами, и наоборот. Установлена связь между стабильностью комплексных соединений и положением центрального атома в Периодической системе: максимальной способностью к комплексообразованию обладают элементы VIII группы, минимальной — 0 и I групп: прочие занимают промежуточное положение.

Необходимо подчеркнуть наличие зависимости между константой нестойкости комплекса и произведением растворимости гидроокисей элементов: чем ниже величина последнего, тем устойчивее комплекс. Поскольку имеется связь между концентрацией ионов и величиной окислительно-восстановительного потенциала (см. уравнение (23)), константа нестойкости также функционально связана с Eh: чем ниже константа нестойкости, тем меньше окислительно-восстановительный потенциал системы (Щербина, 1972).

Особое место среди рассматриваемых соединений занимают комплексы (хелаты) металлов с органическими аддендами. В таких комплексах радикалы молекул органического вещества как бы охватывают «клешнями» неорганический ион. Образование хелатов весьма характерно для железа, цинка, марганца, меди и многих других металлов. В качестве примера приведем медную соль аминоуксусной кислоты



Многие хелаты сравнительно хорошо растворимы в воде, что повышает миграционную активность ряда металлов. К хелатам относятся хлорофилл, гемоглобин и др., в связи с чем хелаты играют большую роль в жизни растений и животных. Металлы, содержащиеся в хелатах, могут обмениваться на поглощенные катионы почв и поэтому доступны для растений.

Все сказанное выше о формах миграции электролитов в водных растворах свидетельствует о большой сложности строения истинных растворов.

Даже для таких широко распространенных в природных водах (и наиболее хорошо изученных) компонентов, как карбонатный, гидрокарбонатный, сульфатный анионы, а среди катионов — кальций, магний и натрий, конкретное состояние их в растворе в значительной степени зависит от концентрации раствора. В простой ионной форме они присутствуют лишь в разбавленных растворах (при ионной силе менее 0,05). По мере роста концентрации наблюдается усиление взаимодействия ионов и образование ионных пар. В высококонцентрированных рассолах взаимодействие проявляется достаточно широко и, по-видимому, возникают комплексные частицы более высоких порядков, чем даже ионные пары.

Если принять во внимание, что с изменением температуры и давления происходит перестройка структуры воды, то представления о формах миграции еще более усложняются. Так, например, известно, что при 600° С и плотности воды, равной 0,4 г/см^3, NaCl и KCl почти полностью ассоциированы в водном растворе, тогда как при обычных условиях в растворах самой различной концентрации они отличаются практически полной диссоциацией. Следовательно, и для таких компонентов, как хлор, натрий и калий, можно ожидать иных форм миграции (а не только в виде простых ионов), поскольку оказывается, что при соответствующих условиях хлориды щелочей ведут себя как слабые электролиты.

Для большинства прочих компонентов природных вод формы миграции зависят еще и от pH — Eh среды. Многие из них способны к комплексообразованию. Для ряда элементов формы нахождения их в виде тех или иных комплексов устанавливаются лишь весьма приближенно, для некоторых — не изучены совсем.

Коллоидная форма миграции. Эта форма характерна для природных вод зоны гипергенеза.

Известно, что под коллоидным понимают такое состояние вещества в растворе, при котором частицы отличаются крайне медленной диффузией, не способны проходить через перепонки (пергамент, свиной пузырь и др.), хотя хорошо фильтруются через фильтровальную бумагу. Видны эти частицы только в ультрамикроскопе при боковом освещении. Основная особенность коллоидных водных растворов (такие растворы называют гидрозолями) — термодинамическая неустойчивость. Нередко бывает достаточно незначительного изменения внешних условий (добавления нескольких капель электролита, нагревания и др.), чтобы

растворенное вещество выпало в осадок (осадок называют гидрогелем).

Напомним, что причины особого поведения коллоидных частиц и образуемых ими растворов заключаются в размерах частиц, наличии у них заряда и большой удельной поверхности.

По размерам коллоидные частицы занимают промежуточное положение между молекулами, ионами, с одной стороны, и частицами взвесей — с другой. В отличие от первых коллоиды характеризуются существованием поверхности раздела между частицами и водной средой, т. е. растворы их принадлежат к гетерогенным системам.

Коллоидные частицы одного и того же состава всегда обладают одноименным зарядом, что обусловливает их взаимное отталкивание и препятствует сближению (агрегации) на такие расстояния, на которых могут действовать достаточно большие силы сцепления. Сближению частиц мешает также наличие гидратной оболочки у большинства коллоидов (такие коллоиды называют гидрофильными). Однако, несмотря на действие сил отталкивания, коллоидные растворы неустойчивы, поскольку частицы характеризуются огромной удельной поверхностной энергией. В связи со стремлением любых природных систем к уменьшению свободной энергии коллоиды понижают энергию путем агрегации, слипания. Происходит коагуляция коллоидов и образование осадка — гидрогеля. При соответствующих условиях понижение свободной энергии достигается путем поглощения (сорбции) коллоидными частицами ионов с противоположным зарядом из водных растворов. Явление называется адсорбцией, когда поглощение осуществляется поверхностью частиц, и абсорбцией, когда ионы проникают и внутрь коллоидов; наибольшее значение имеет адсорбция.

Как показывают исследования, поливалентные ионы адсорбируются значительно лучше одновалентных, почти независимо от состава коллоидов. Ионы одинаковой валентности адсорбируются различно, что связано с их размерами и разной степенью гидратированности. Наибольшую адсорбционную активность проявляют ионы с самым большим радиусом: чем больше радиус иона, тем меньше ион гидратирован. Уменьшение гидратации усиливает адсорбцию ионов, поскольку гидратная оболочка ослабляет электростатическое взаимодействие.

Сорбированные коллоидами ионы служат стабилизаторами для коллоидных систем, потому что они приводят к агрегативной их устойчивости. Однако такая устойчивость (имеющая индуцированный, наведенный характер) по истечении достаточного промежутка времени исчезает, и неизбежно происходит процесс слипания, коагуляции коллоидов (образование гидрогелей). Для гидрогелей характерно старение: в них постепенно увеличивается количество кристаллических частиц, и они дегидратируются.

Коагуляцию коллоидов могут вызвать электролиты и неэлектролиты, изменение температуры, механические воздействия,

изменение состава водной среды, свет, облучение элементарными частицами, электрический ток и другие факторы. Особенно важную роль в коагуляции играют электролиты.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции. Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Чем выше его валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции. Коагулирующая способность ионов одной и той же валентности может быть выражена рядами, в которых ионы располагаются по убывающей коагулирующей способности. Последовательность расположения ионов в рядах связана с их энергией и степенью гидратации, в свою очередь зависящих от величины радиусов ионов. Из сказанного есть исключения: ионы водорода и отдельных тяжелых металлов проявляют коагулирующее действие, несовместимое с их валентностью.

Все минеральные и особенно органические соединения могут образовывать при определенных условиях коллоидные растворы. Даже такой сильный электролит, как NaCl, дает коллоидный раствор в бензоле. Чем меньше молекулярная растворимость вещества в водной среде, тем характернее для него коллоидное состояние. С этой точки зрения в природных водных растворах наиболее вероятно существование коллоидов: а) гидроокисей слабых катионов; б) слабых электролитов, образованных слабыми катионами и анионами слабых кислот; в) малодиссоциированных основных солей слабых металлов; г) сульфидов и т. д.

Коллоидная растворимость перечисленных веществ значительно выше по сравнению с молекулярной, поэтому в коллоидном состоянии они могут присутствовать в растворе в заметных количествах.

Считается, что возникновению коллоидов в природных водах благоприятствуют слабокислая и слабощелочная среды, очень низкая или, наоборот, высокая концентрация раствора, повышенная температура, наличие свободного кислорода и особенно угольной кислоты; соли последней нейтрализуют кислые растворы и вызывают явления гидролиза, способствующие образованию коллоидных частиц.

Наиболее типично коллоидное состояние для соединений следующих элементов: Si, Al, Fe, Mn, P, As, S, C, реже — Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ti, Zr, Bi, Cd и Pt. Гидрозоли гидратов окислов слабых металлов: Al, Fe, Cr, Ti, Zr и др. — в обычных условиях несут положительный заряд и принадлежат к положительным коллоидам; к отрицательным коллоидам относятся сульфиды As, Cu, Pb, Cd и др., а также кремниевая кислота, гидроокись марганца и др. Установлено, что при наличии сероводорода в растворе почти все сульфиды образуют коллоидные системы.

Роль коллоидного состояния вещества в миграции химических элементов зоны гипергенеза весьма велика, поскольку, находясь

в таком состоянии, соединения многих элементов имеют повышенную растворимость. Кроме того, явления сорбции и обменной адсорбции, присущие коллоидам, приводят к перемещению (миграции) ряда химических элементов в сорбированном виде. Так, например, в водах, содержащих отрицательно заряженные гидрозоли (гидроокислы марганца, гумус и др.), в адсорбционном слое коллоидов находятся катионы и среди них Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и пр. Положительно заряженные гидрозоли (гидроокислы алюминия, железа, титана и др.) адсорбируют анионы MoO_4^{2-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} и др. При коагуляции золей в осадок увлекаются и ионы, находящиеся в адсорбционном слое. Таким образом, осуществляется перераспределение вещества — перенос его в растворенном состоянии и отложение (переход в осадок) при соответствующем изменении условий.

Необходимо отметить, что в последнее время для отдельных компонентов природных вод коллоидная форма миграции их поставлена под сомнение. С. А. Брусиловский обращает внимание на широко распространенный в гидрохимической и даже химической литературе недоучет явлений гидролиза и рассматривает для примера формы нахождения Fe^{3+} в природных водах. По его данным, в нейтральных водах на 1 ион Fe^{3+} приходится примерно 30 000 ионов $FeOH^{2+}$, 6 000 000 ионов $Fe(OH)_2^+$, 7 000 000 000 молекул $Fe(OH)_3$ — истинно-растворенной, но недиссоциированной гидроокиси. Кроме того, присутствуют еще различные другие комплексы, значительно повышающие растворимость железа. В то же время среди исследователей распространено представление, согласно которому трехвалентное железо мигрирует почти исключительно в коллоидной форме.

Опираясь на соответствующие расчеты, С. А. Брусиловский приходит к выводу о том, что истинно-растворенные недиссоциированные гидроокислы металлов — это одна из важнейших форм миграции многих элементов. «Если при расчете растворимости не учитывают гидролиз, то нередко полученный результат (величина растворимости) оказывается заниженным на много порядков... Растворимость недиссоциированных гидроокисей металлов не зависит от величины pH, часто достигает многих мг/л и определяет нижний предел содержания ряда металлов в истинно-растворенном виде в присутствии твердой фазы взвешенной гидроокиси» (Брусиловский, 1963, с. 15).

Таким образом, проблема выявления конкретных форм миграции химических элементов или их соединений в природных водах принадлежит к числу пока еще недостаточно разработанных. Как отмечает С. А. Брусиловский, для решения проблемы, связанной с формами миграции, гидрохимия «должна опираться, с одной стороны, на обширный фактический материал о химическом составе природных вод, с другой, — на многочисленные данные о константах химических процессов, накопленные в физико-хими-

ческой литературе, что даст возможность рассчитывать реальные равновесные формы нахождения элементов в водах» (там же).

Миграция вещества в виде взвесей. Такая миграция характерна преимущественно для поверхностных вод. Под **взвесями** понимают грубодисперсные гетерогенные системы, в которых величина частиц превышает 1000 Å. Если растворенные компоненты природных вод (истинно-растворенные и коллоидные) влияют на температуру замерзания растворов, плотность их, электропроводность и пр., то взвеси действуют на оптические и акустические свойства воды, цвет ее и прозрачность. Количество растворенного вещества в водах может достигать сотен граммов на 1 л, тогда как количество взвешенного материала обычно не превышает сотых и тысячных долей грамма на 1 л.

По Р. А. Хорну, с учетом размера частиц взвеси могут быть условно разделены на три группы: тонкодисперсные (видимые под микроскопом), грубодисперсные (видимые невооруженным глазом) и муть. Во всех случаях взвеси представлены обломками минеральных веществ, коагулировавшими коллоидными частицами и детритом. К последнему относятся мельчайшие органические и неорганические остатки, образующиеся при распаде погибших организмов.

По составу взвеси характеризуются большим разнообразием. Так, например, в морях и океанах неорганическое взвешенное вещество представлено материалом, родственным морским осадочным отложениям, поскольку осадочные отложения некогда находились во взвешенном состоянии и современный взвешенный материал постоянно накапливается в осадках. Кроме того, движение воды взмучивает донные осадки, и поэтому они снова могут оказаться в виде взвесей.

Велико разнообразие органического взвешенного вещества — детрита. Как указывает Р. А. Хорн, исследование детрита океанов и морей под микроскопом позволило установить, что он содержит обрывки клеток фитопланктона, наружные скелеты зоопланктона, фекалии зоопланктона, обломки древесины, пыльцевые зерна, вещественные доказательства загрязнения океана человеком и т. д.

Н. М. Страхов показал, что в речных водах ряд химических элементов мигрирует в виде взвесей. Так, для рек бассейна Черного моря он установил следующие соотношения: ванадий мигрирует только в виде взвесей (растворенная его часть не улавливается методами современного анализа); хром, никель, бериллий, галлий, цинк также мигрируют в виде взвесей, но местами в растворенном состоянии; железо, марганец, фосфор, барий, медь, стронций мигрируют и во взвешенном, и в растворенном состоянии, причем роль растворенной формы растет от железа к стронцию.

Гидрогеохимию интересуют главным образом истинно-растворенное и коллоидное состояния вещества природных вод. Взвесями занимаются другие научные дисциплины (петрография осадочных

пород, литология, морская геология и пр.). Поэтому в данной книге в отношении взвесей ограничимся сказанным выше, тем более что для подземных вод (занимающих центральное место в книге) взвеси не характерны.

§ 3. Интенсивность и контрастность миграции. Геохимические барьеры

Весьма важным в гидрогеохимии является вопрос об интенсивности миграции химических элементов и о количественных критериях для суждения об интенсивности.

Известно, что энергично мигрирующие элементы с высокими кларками определяют геохимическую обстановку (pH — Eh среды, концентрацию и пр.). Такие элементы А. И. Перельман называет типоморфными. Элементы рассеянные или с особо низкими кларками типоморфными не бывают.

Для характеристики поведения отдельных элементов А. Е. Ферсман предложил определять кларк концентрации, под которым понимается отношение среднего содержания элемента в породах данного участка к кларку его в породах континентов того же литолого-петрографического состава. Если кларк концентрации элемента в породах изучаемого участка равен единице, то концентрация его считается нормальной (фоновой), если выше единицы — положительно аномальной, ниже единицы — отрицательно аномальной.

Кларки и кларки концентраций в значительной степени определяют содержание и поведение элементов в природных водах. Чем выше обе эти величины, тем в общем более активным мигрантом является компонент, тем большие у него возможности для создания высоких концентраций, а значит, и осаждения из растворов в результате испарения воды. В связи со сказанным А. И. Перельман подчеркивает, что типоморфные элементы характеризуются как наиболее активно мигрирующие и одновременно накапливающиеся в природных водах.

Впервые классификацию элементов по их миграционной активности в гипергенной обстановке дал в 30-х годах В. И. Вернадский. Метод количественной оценки интенсивности водной миграции элементов в зоне гипергенеза разработан Б. Б. Полыновым. Он предложил сопоставлять средний состав массивных кристаллических пород со средним составом минеральной части, растворенной в воде тех рек, которые дренируют массивные породы и продукты их грубого выветривания. Миграционную подвижность, по его данным, характеризуют «числа, соответствующие количествам, вычисленным в процентах от содержания элементов в свежей породе, перешедшим в состав речной воды за то время, за которое переходит в ее состав наиболее подвижный элемент — хлор» (Полынов, 1944, с. 260). Количество хлора, таким образом, он принимал за 100% (табл. 22).

Таблица 22

Ряды миграции

Порядок миграционной способности	Компонент	Миграционная способность
I	Cl	100
	SO_4	60
II^а	Ca	3
	Na	2,5
II^б	Mg	1,3
	K	1,3
III	SiO_2 (силикатов)	0,2
IV	Fe_2O_3	0,04
	Al_2O_3	0,02
	SiO_2 (кварца)	0,00

Опираясь на идею Б. Б. Полынова, А. И. Перельман предложил для характеристики миграционной способности элементов пользоваться коэффициентом водной миграции (K_x). Данный коэффициент представляет собой отношение содержания элемента (x) в минеральном остатке вод к его содержанию в горных породах, дренируемых этими водами:

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a n_x}, \qquad (26)$$

где a — сумма минеральных веществ, растворенных в воде, мг/л; m_x — содержание данного элемента в воде, мг/л; n_x — содержание данного элемента в породах, %.

Чем выше K_x, тем интенсивнее водная миграция элемента в растворе. Поскольку на миграцию элементов помимо внутренних факторов большое влияние оказывают внешние факторы, интенсивность миграции одного и того же элемента различна в зависимости от условий среды. А. И. Перельман в связи с этим ввел понятие контрастность миграции, которую он предлагает характеризовать коэффициентом контрастности — отношением коэффициентов миграции в разных средах. В качестве примера элементов с высокой контрастностью миграции можно привести цинк. В зоне окисления сульфидных месторождений $K_{Zn} = n$, где n — целое число; в условиях восстановительной среды, когда появляется нерастворимый сульфид (ZnS), K_{Zn} составляет $0{,}0n$. Коэффициент контрастности миграции цинка, равный $n/0{,}0\,n$, таким образом, близок к 100. Примером элементов с очень низкой контрастностью миграции могут служить тантал, платина, цирконий, гафний и др.; и в коре выветривания, и в условиях восстановительной среды коэффициент водной миграции их не превышает $0{,}0n$, в связи с чем коэффициент контрастности близок к единице ($0{,}0\,n/0{,}0\,n \sim 1$).

Необходимо подчеркнуть, что чем больше геохимическая контрастность элемента в различных процессах, тем вероятнее образование его высоких концентраций, в том числе формирование месторождения.

Для оценки интенсивности водной миграции А. И. Перельман предлагает пользоваться определенными градациями K_x. На их основе, а также принимая во внимание контрастность миграции, он дает ряды миграции элементов с учетом особенностей их поведения в зоне гипергенеза (табл. 23). Из таблицы видно, что весьма интенсивной миграцией в любой обстановке характеризуются только хлор, бром, бор и йод. Миграционно активными также в любой обстановке являются кальций, магний, натрий, стронций и фтор. Подавляющее же число химических элементов оказывается малоподвижным, многие — инертными и в окислительной, и в восстановительной средах.

А. И. Перельман подчеркивает, что для каждой геохимической обстановки должны составляться (тем или иным методом) свои ряды миграции. Наиболее надежные результаты дает, по его мнению, вычисление K_x, который хорошо сопоставим с приведенным показателем ионного стока речных вод (I_x). Значение I_x находится как частное от деления показателя ионного стока ($P_и$) * на кларк элемента в литосфере.

Так, например, приведенный показатель ионного стока по некоторым элементам для р. Онеги составил: I_{Ca} — 3,2, I_{Mg} — 2, I_{Cl} — 88. Из табл. 23 видно, что примерно такие же величины получены А. И. Перельманом при вычислении K_x: для хлора он попадает в рубрику значений, достигающих 100, для Ca и Mg — 1—10.

В отличие от А. И. Перельмана П. А. Удодов считает, что для определения интенсивности миграции необходимо учитывать не содержание элементов в породах данного района, а кларки их в литосфере, и в связи с этим дает следующую формулу для вычисления коэффициента миграции (A):

$$A = \frac{B \cdot 10^{-4}}{C}, \qquad (27)$$

где B — среднее содержание элемента в природных водах, мг/л, C — кларк элемента в литосфере. По величине коэффициента миграции П. А. Удодов делит элементы рудообразующих минералов на три группы (табл. 24).

Обращает внимание довольно четкая корреляция между миграционными рядами и геохимической классификацией элементов В. М. Гольдшмидта (см. гл. I, § 1): элементы мигрирующие принадлежат к халькофильным, слабомигрирующие — к литофильным и частично сидерофильным, весьма слабо мигрирующие — преимущественно к литофильным.

* $P_и$ представляет собой величину ионного стока реки в тоннах/год, рассчитанную на 1 км² бассейна реки.

Таблица 23

Ряды миграции элементов в окислительной и восстановительной обстановках зоны гипергенеза (Перельман, 1972)

Интенсивность миграции	Окислительная обстановка (K_x 100 — 10 — 1 — 0,1 — 0,01)	Контрастность миграции *	Резко восстановительная обстановка (с H_2S) (K_x 100 — 10 — 1 — 0,1 — 0,01)
Очень сильная	S, Cl, B, Br, I	Cl, Br, I	Cl, B, Br, I
Сильная	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se	Ca, Na, Mg, F, Sr Zn, U	Ca, Na Mg, F, Sr
Средняя	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra	Si, K, P Ni, Cu, Co	Si, K, P, Rb, Li, Cs, Tl, Ra
Слабая и очень слабая	Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, TR, Th, Be, Ta, Sn, Hf, Pd, Ru, Rh, Os, Pt	Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Sn, Hf Pt	Al, Ti, Zr, V, Zn, Ni, Cu, TR, Nb, Co, Sc, Be, Ta, Sn, U, Mo, Hf, Se, Pd, Ru, Rh, Os, Pt

* Тонкая стрелка — слабая контрастность, жирная — сильная.

Таблица 24

Классификация элементов (Удодов и др., 1962)

Степень подвижности	A	Мигрант
Мигрирующие . .	$(1—10)\cdot10^{-4}$	As, Ag, Mo, Cd, Zn, Cu, (P), Pb, Sb
Слабомигрирующие	$(0{,}1—0{,}9)\cdot10^{-4}$	Bi, Cr, Be, Ni, Co, V, W, Mn
Весьма слабо мигрирующие . .	$(0{,}01—0{,}09)\cdot10^{-4}$	Ba, Ti, Sn, Zr

Из табл. 23 и 24 видно, что для некоторых элементов оценка их миграционной активности и по П. А. Удодову, и по А. И. Перельману совпадает (Ti, Zr, Sn и др.), для некоторых оказывается различной (Cu, Ba и др.).

Е. Е. Белякова полагает, что для отражения процесса направленности миграции данного элемента в конкретных гидрогеологических условиях коэффициент водной миграции должен быть выведен с учетом хотя бы еще двух факторов (помимо тех, которые используются А. И. Перельманом и П. А. Удодовым): содержания данного элемента в водах с учетом металлогении района и динамики подземных вод.

Зависимость содержания элемента от общей металлогении района Е. Е. Белякова устанавливает, вычисляя региональный кларк гидросферы (РКГ). Под РКГ она понимает «среднюю концентрацию того или иного элемента в природных водах данной структурно-металлогенической зоны или провинции, выраженную в процентах к общему весовому содержанию минеральных веществ в природных водах этой зоны или провинции» (Белякова и др., 1962, с. 24). Например, для меди РКГ вычисляется следующим образом:

$$\text{РКГ}_{Cu} = \frac{M_{Cu}\cdot 100}{M} \qquad (28)$$

где M — общее количество минеральных веществ в смеси вод данной провинции, мг; M_{Cu} — общее количество меди в этой же смеси вод, мг.

Доказательством того, что вычисленные величины являются действительно кларками гидросферы, служит построенная Е. Е. Беляковой кривая зависимости этих кларков от внутреннего строения элементов. Так же как и кларки земной коры в целом, региональные кларки гидросферы для элементов, расположенных ближе к началу Периодической системы Менделеева, характеризуются более высокими значениями, чем для элементов с большими порядковыми номерами.

Фактор зависимости коэффициента водной миграции от динамики природных вод (интенсивности водообмена) Е. Е. Белякова предлагает учитывать введением величины скорости фильтрации.

В результате она дает следующую формулу для вычисления коэффициента водной миграции ($K_м$):

$$K_м = РКГ \frac{n}{N} v, \qquad (29)$$

где n — концентрация элемента в минеральном остатке воды, %; N — среднее содержание элемента в породах или рудах, %; v — скорость фильтрации, м/ч.

Е. Е. Белякова отмечает, что значение коэффициента водной миграции нельзя преувеличивать. Определенную роль он играет только для тех элементов, поведение которых слабо зависит от параметров водной среды (pH — Eh и пр.). Более универсальным она считает подход к выявлению интенсивности водной миграции элементов на основе их химических свойств, например величины ионного потенциала (равного отношению валентности иона к его радиусу); от последнего, как известно, зависят тип химических соединений и их отношение к водной среде. С учетом химических свойств Е. Е. Белякова выделяет следующие группы:

1. Сильные мигранты — сильные катионы (Li, Rb, Cs, Na, K, Cd, Ag, Sr, Ba, Pb) и хлор.

2. Средние мигранты — элементы, образующие сложные анионы с кислородом (Mo, N, S, As, Sb, Si, C и др.), слабые катионы (Zn, Mg, Cu, Ni, Co и др.), некоторые галогены (Br, I, F).

3. Слабые мигранты — очень слабые катионы с гидроамфотерными свойствами (Zr, Ti, Al, Cr, V, Sc и др.).

При изучении интенсивности миграции того или иного элемента в водной среде необходимо еще учитывать возможность биологического поглощения его в зоне гипергенеза. Б. Б. Полынов предложил для этой цели использовать коэффициент биологического поглощения (A_x), равный

$$A_x = \frac{l_x}{n_x}, \qquad (30)$$

где l_x — содержание элемента x в золе растения, %; n_x — содержание элемента в породе, почве или литосфере в целом, %.

Чем больше A_x, тем энергичнее элемент поглощается организмами. Различные виды растений и животных неодинаково поглощают один и тот же элемент, играет роль и тип ландшафта. Поэтому величины A_x элементов не являются константами, а колеблются в определенных границах. А. И. Перельман установил средние ряды биологического поглощения элементов (табл. 25). Из таблицы видно, что такие элементы, как фосфор, сера, хлор, бром и йод, энергично поглощаются живыми организмами, коэффициент их биологического поглощения превышает 100. В то же время алюминий, железо, цирконий, уран и многие другие элементы поглощаются очень слабо, у них A_x, как правило, меньше 0,1.

Таким образом, известны различные методы изучения интенсивности миграции химических элементов — поведения их в при-

Таблица 25

Ряды биологического поглощения элементов (Перельман, 1972)

Группа элементов	Интенсивность накопления или захвата	A_x				
		$100 \cdot n$	$10 \cdot n$	n	$0{,}n$	$0{,}0n$–$0{,}00n$
Элементы биологического накопления	Энергичная	P, S, Cl, Br, I				
	Сильная		Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Ge			
Элементы биологического захвата	Средняя			Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra		
	Слабая и очень слабая				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	

родных водах зоны гипергенеза. Общим для всех методов является нахождение определенных чисел, характеризующих относительное содержание элементов в воде по сравнению с породами, почвами, литосферой в целом и т. д. Если числа оказываются высокими, то элемент считается активным водным мигрантом, при низких значениях — пассивным (или малоактивным). Однако возможен иной путь решения проблемы, связанной с миграцией химических элементов в водной среде.

Поскольку поведение элементов (компонентов) в природных водах зависит от двух групп факторов: внутренних и внешних, — миграцию каждого компонента можно рассматривать с учетом воздействия на него совокупности параметров, характеризующих среду миграции. При этом содержание компонента в воде выражают в относительных величинах — процентах к сумме растворенных в воде веществ (чаще в эквивалент-процентах). Параметрами среды миграции являются концентрация, pH — Eh, температура и давление. Для зоны гипергенеза последние два фактора обычно не учитывают, поскольку они изменяются здесь в сравнительно узком интервале.

Компоненты, в малой степени зависящие (или совсем не зависящие) от pH — Eh среды, изучают методом построения миграционных кривых, дающих представление о содержании компонента (а следовательно, и о его поведении) при различных концентрациях

раствора. Для этого на одной оси прямоугольных координат откладывается относительное содержание компонента, на другой — отвечающая ему концентрация природного раствора. Статистическая обработка полученного набора точек позволяет построить плавную кривую, отражающую миграцию данного компонента в природных растворах разной концентрации.

Обобщающие миграционные кривые, построенные на основе большого числа анализов водных проб самых различных групп природных вод, позволяют выявлять общие закономерности в поведении анионогенных и катионогенных компонентов, связанные

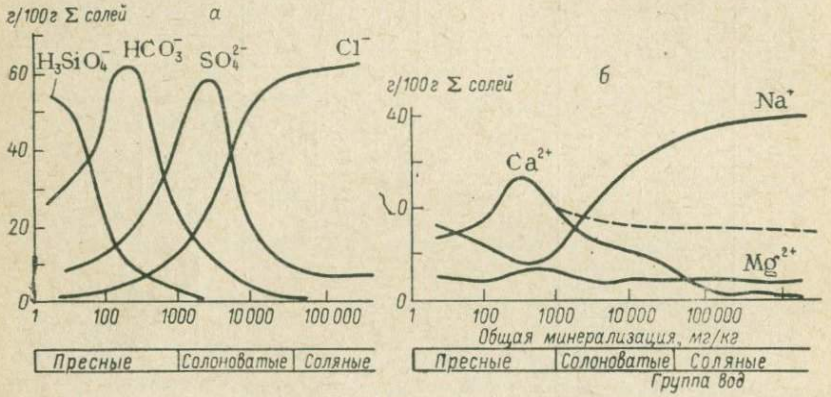


Рис. 17. Формирование солевого остатка природных вод (Валяшко, 1955).
***Смена роли:* *а* — главных анионов; *б* — главных катионов.**

главным образом с их химическими свойствами. Такие кривые составлены М. Г. Валяшко для Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- — компонентов, поведение которых преимущественно зависит от концентрации раствора и мало зависит от pH — Eh среды (рис. 17, *а*, *б*). На рисунке видно, что интенсивность миграции неодинакова у разных ионов: ион хлора, например, мигрирует значительно лучше, чем ионы SO_4^{2-} и HCO_3^-, поскольку относительная роль иона хлора все время растет с увеличением концентрации раствора, а SO_4^{2-} и HCO_3^- падает. Существенно лучше мигрирует и Na^+ по сравнению с Ca^{2+} и Mg^{2+}. Сопоставив миграционные кривые с данными геохимической классификации А. И. Перельмана (см. табл. 23), нетрудно убедиться в том, что различие в подходах привело к неодинаковым выводам. По А. И. Перельману, хлор и сера, натрий, кальций и магний находятся соответственно в одних и тех же группах: первые — очень сильных, вторые — сильных мигрантов, тогда как на миграционных кривых поведение этих компонентов оказывается весьма различным.

Кроме обобщающих миграционных кривых применяется метод построения частных кривых на основе конкретных материалов

по природным водам того или иного региона. Такие кривые отражают помимо воздействия на поведение компонента его строения влияние ряда особенностей региона — его геологических, климатических, геоморфологических и гидрогеологических условий. На рис. 18 для примера показаны миграционные кривые, составленные для Cl^-, SO_4^{2-} и HCO_3^- грунтовых вод Прикаспийской низменности. Из рисунка видно, что на фоне общей тенденции, заключающейся в увеличении относительного содержания иона Cl^- с ростом концентрации воды и подавления миграции ионов SO_4^{2-} и HCO_3^-, грунтовые воды Прикаспийской низменности характеризуются определенной спецификой: ион хлора в них является главным компонентом в широком диапазоне величин концентрации раствора, а ион SO_4^{2-} во всем этом диапазоне играет подчиненную роль. Причины такого поведения хлора и сульфатного иона заключаются в особенностях формирования химического состава грунтовых вод Прикаспийской низменности, которые приурочены к морским четвертичным отложениям и несут явные следы «морской обстановки». Как известно, в морской (и океанической) воде ион хлора преобладает над сульфатным ионом.

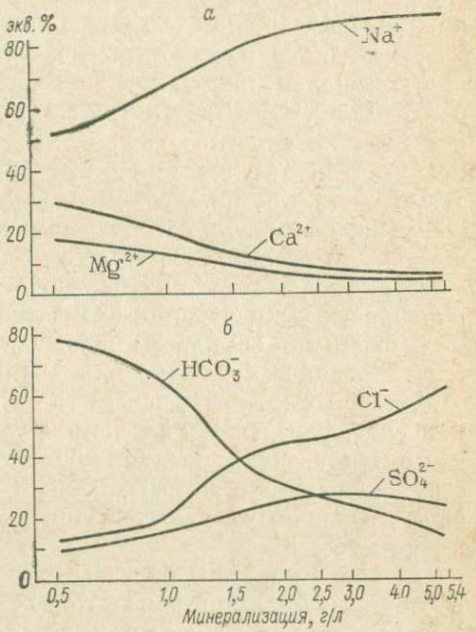


Рис. 18. Миграционные кривые макрокомпонентов химического состава грунтовых вод Прикаспийской низменности (Самарина, 1963).

Содержание: а — катионов; б — анионов.

Таким образом, методы построения частных миграционных кривых и сравнение их с обобщающими кривыми М. Г. Валяшко могут быть использованы для суждения о специфике формирования химического состава природных вод в тех или иных конкретных физико-географических, геологических и гидрогеологических условиях.

При изучении компонентов, поведение которых зависит не только от концентрации раствора, но и от pH — Eh среды, построение миграционных кривых не имеет смысла. В этом случае применяются статистические приемы, позволяющие устанавливать корреляционные зависимости между группами параметров. В качестве одного из таких приемов используется метод

многократной корреляции с последующими вычислениями на ЭВМ. В данной книге эти методы не рассматриваются; интересующихся отсылаем к литературе (Смирнов, 1963; Беус и др., 1965; Методические указания по геологической съемке масштаба 1 : 50 000, 1970, и др.).

Весьма важным для понимания процессов миграции химических элементов является понятие геохимический барьер. Последний, по А. И. Перельману, представляет собой такой участок земной коры, в пределах которого на коротком расстоянии резко сменяются условия миграции, что приводит к концентрации химических элементов. «Геохимия зоны гипергенеза включает... изучение как устойчивых геохимических обстановок, так и геохимических барьеров — контактов между этими обстановками. Геохимические барьеры представляют собой самостоятельный... объект исследований» (Перельман, 1965, с. 32).

В основу систематики барьеров положены процессы, которые приводят к концентрации элементов. А. И. Перельман выделяет следующие типы и классы барьеров:

I. Механические барьеры — водные и воздушные. Сущность их сводится к смене энергичной механической миграции более спокойным перемещением вследствие уменьшения скорости движения воды или воздуха. Механические барьеры весьма типичны для седиментогенеза и играют важную роль в миграции соединений самых различных элементов, присутствующих в природных водах в виде взвесей.

II. Биохимические барьеры, определяемые деятельностью живых организмов, многие из которых способны накапливать в своем теле различные элементы. Такими элементами являются O, C, H, Ca, K, N, Si, Mg, P, S, Na (?), Cl(?), Fe, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Rb, Cu, V, Ge, Ni, As, Co, Li, Mo, I, Se, Ra и др. Примером могут служить колонии микробов, концентрирующих серу — серобактерии, железо — железобактерии и т. д. Предполагают, что с биохимическими барьерами связано образование месторождений торфа, угля и пр.

III. Физико-химические барьеры, характеризующиеся резким изменением физико-химических условий. Среди них:

1. Окислительный барьер — выражается в смене восстановительных условий окислительными. При этом снижается миграционная активность ряда элементов с переменной валентностью, причем таких, для которых окисленная форма является наиболее инертной (плохо растворимой). К ним относятся Fe, Mn и S (последняя в виде H_2S). Например, сероводородсодержащие подземные воды, поднимаясь к поверхности Земли, подвергаются окислению за счет кислорода воздуха (в присутствии соответствующих микробов). Идет реакция

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S.$$

В результате сера выпадает в осадок и могут образоваться месторождения серы.

2. Восстановительный барьер — возникает при смене окислительных условий восстановительными. Это обычно происходит, когда кислородсодержащие воды встречают на своем пути сероводород, вследствие чего в осадок выпадают плохо растворимые сульфиды многих металлов: Fe, V, Zn, Ni, Co, Cu, Pb, U, As, Cd, Hg, Ag, Se. По А. И. Перельману, такой механизм имеет большое значение для образования медных и урановых руд, возможно, свинцово-цинковых и др. Признаком былого появления H_2S в водах служат эпигенетические сульфиды в породах, и в первую очередь пирит.

3. Сульфатный и карбонатный барьеры — образуются в местах встречи сульфатных и карбонатных вод с водами, содержащими значительные количества Ba, Sr, Ca. При этом протекают обменные реакции, в ходе которых из воды осаждаются сульфаты (или карбонаты) щелочноземельных металлов по схеме

$$\left.\begin{matrix} Ca^{2+} \\ Ba^{2+} \\ Sr^{2+} \end{matrix}\right\} + SO_4^{2-} \longrightarrow \begin{matrix} CaSO_4 \\ BaSO_4 \\ SrSO_4 \end{matrix}$$

В результате наблюдаются огипсование и кальцитизация пород, формируются эпигенетические бариты, целестины, стронцианиты.

4. Щелочной барьер — возникает на участках резкой смены кислых вод нейтральными или слабощелочными. Такая смена особенно характерна в зонах окисления сульфидных руд: pH кислых вод этих зон при удалении от рудной залежи повышается, и ряд металлов (Fe, Ca, Mg, Mn, Sr, V, Cr, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd) выпадает из раствора в виде различных вторичных минералов.

5. Кислый барьер — не типичен для зоны гипергенеза, поскольку в кислой среде миграционная способность большинства элементов возрастает. Имеет значение этот барьер только для кремнезема, который хуже растворяется в кислых водах, чем в нейтральных и щелочных. Из кислых растворов кремнезем осаждается, что приводит к окремнению пород.

6. Испарительный барьер — формируется на участках сильного испарения природных вод, вследствие чего из них осаждаются легко- и труднорастворимые соединения в зависимости от степени концентрации раствора и величины произведения растворимости того или иного вещества. Испарительный барьер характерен для большинства химических элементов. В качестве примера можно привести процессы образования солончаков в аридных зонах, где интенсивное испарение вызывает выпадение из воды сульфатных, хлоридных солей щелочных и щелочноземельных металлов, в отдельных случаях — соды и др., дающих скопления близ и на поверхности Земли.

7. Адсорбционный барьер — возникает на контакте пород, богатых адсорбентами, с природными водами. Адсорбентами, имеющими отрицательный заряд, служат глины, торфы, угли и пр., положительный заряд несут бокситы, бурые железняки. На адсорбентах возможно накопление большого числа химических элементов и среди них: Mg, P, S, K, Ca, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Mo, Hg, Pb, Ra, U и др. Особенно часто встречаются адсорбционные барьеры в зонах окисляющихся сульфидных месторождений, где на адсорбентах (например, глинах) накапливаются медь, цинк, свинец и катионы ряда других металлов.

Из характеристики геохимических барьеров следует, что они играют большую роль для понимания условий миграции того или иного элемента в водной среде, поскольку дают возможность судить о концентрации элемента на барьере и о последующем выпадении его из раствора, т. е. уходе из среды миграции.

* * *

Обобщение приведенных материалов позволяет сделать следующие выводы:

1. Учение о миграции химических элементов в природных водах базируется на представлении о роли в миграции строения элементов и их соединений, а также факторов, характеризующих среду миграции. Одним из главных параметров элемента является размер его атомов (ионов) в соединениях. От размеров (радиусов) зависят структура вещества, величины ионных потенциалов, степень гидратированности ионов и молекул в растворе и т. д.

2. В основе современной теории миграции химических элементов в водном растворе (изучения влияния на них условий среды, определения форм миграции элементов, интенсивности и контрастности миграции, наличия геохимических барьеров и пр.) лежат принятые в геохимии величины ионных потенциалов элементов, констант равновесия и констант нестойкости (для комплексных соединений), произведения растворимости, гидратационные числа и др., используемые при исследовании поведения того или иного элемента.

3. Наметившийся в геохимии в последние годы кризис (в связи с пересмотром размеров радиусов), отсутствие ряда констант, нужных для гидрогеохимических расчетов, а также большая сложность природного водного раствора (являющегося гетерогенной многокомпонентной системой) обусловливают недостаточную разработанность многих вопросов теории миграции химических элементов в водах:

а) серьезные трудности возникают при изучении миграции компонентов в связи со структурными перестройками воды, происходящими под воздействием растворенных в ней электролитов или неэлектролитов, изменения концентрации их, температурных условий, давления и т. д.;

б) для ряда компонентов неясны формы их нахождения в растворе, для некоторых выявленные формы, по-видимому, следует поставить под сомнение, особенно если опираться на новую систему радиусов, предложенную В. И. Лебедевым;

в) отсутствие надежных критериев для установления степени интенсивности миграции элементов не позволяет построить достаточно обоснованную гидрогеохимическую их классификацию;

г) нередко весьма противоречивы аналитические данные о содержании отдельных компонентов, поскольку не известны формы их нахождения в растворе.

В связи со сказанным при изучении особенностей химического состава природных вод и интерпретации гидрохимических данных далеко не для всех компонентов оказывается возможной их детальная и надежная характеристика.

4. Установленные некоторые общие закономерности поведения (миграции) химических элементов в водной среде опираются на учение В. И. Вернадского о видах равновесий природных вод. Как следует из предыдущего, вода обладает высокой химической, биологической и физической активностями, обязанными особенностям ее строения и положению на нашей планете. В верхних геосферах, где вода пользуется повсеместным распространением, важная роль принадлежит поверхностям раздела: вода — твердое тело, вода — газ, вода — живые организмы. В результате происходит взаимодействие воды с веществом Земли и формируется ряд подвижных равновесий: порода — вода, газ — вода, живое вещество — вода, вода — растворенное вещество. Во всех случаях под термином «вода» понимается сложная система, обусловленная наличием в чистой воде внутренних равновесий.

5. В последующих главах химический состав природных вод рассматривается на основе раскрытия особенностей перечисленных равновесий. Напомним, что в химии под динамическим равновесием понимают такое состояние, при котором процесс взаимодействия веществ протекает беспрерывно и с одинаковой скоростью как в прямом, так и в обратном направлениях. В природной обстановке состояние равновесия достигается редко; как правило, в природных условиях мы имеем дело с неравновесными системами, в которых лишь на отдельных участках, для отдельных компонентов реализуется тенденция к установлению равновесия. Взаимодействие вода — живое вещество вообще не удовлетворяет требованиям химического равновесия в силу специфики биохимических процессов, идущих между водой и живыми организмами. Поэтому необходимо иметь в виду некоторую условность понятия «виды равновесий природных вод». Однако такое понятие весьма удобно для систематизации накопленных гидрогеохимических материалов и используется исследователями. Со сделанными оговорками оно принято и в настоящей книге.

Глава V

«РАВНОВЕСИЕ» ПОРОДА — ВОДА. УЧЕНИЕ ОБ ИОННО-СОЛЕВОМ КОМПЛЕКСЕ ПОРОД

§ 1. Твердые минералы и рассеянные химические элементы

Твердые минералы и рассеянные химические элементы входят в состав ионно-солевого комплекса горных пород *. Для понимания гидрогеохимической роли твердых тел наиболее существенны два момента: распространенность элементов, участвующих в их строении, и растворимость образуемых элементами природных соединений.

В гл. I было показано, что наиболее распространенными являются 11 элементов, в сумме составляющих свыше 99% от веса земной коры. К ним относятся O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg и др. Они образуют первые три декады в таблице кларков В. И. Вернадского. Для большинства этих элементов характерна преимущественно минеральная форма нахождения в земной коре.

Минералам присуща кристаллическая структура. Весьма важным параметром кристалла является энергия кристаллической решетки, от величины которой в той или иной степени зависит растворимость минералов: чем выше энергия решетки, тем в общем случае менее растворим минерал.

Мерой физической величины растворимости твердого тела служит концентрация его насыщенного водного раствора при данных температуре и давлении. Растворимость ряда минералов в дистиллированной воде при атмосферном давлении и $t = 20°$ С характеризуется величинами, отраженными в табл. 26. Из таблицы видно, что в дистиллированной воде легко растворимы лишь некоторые минералы, относящиеся к группе простых солей. Подавляющее число минералов, среди которых — силикаты, сульфиды, самородные элементы и пр., в дистиллированной воде практически не растворяются. Трудно- и очень труднорастворимыми являются такие соли, как гипс и карбонаты щелочных земель.

Легкорастворимые минералы характеризуются преимущественно ионными кристаллическими решетками, обладающими сравнительно невысокими энергиями (по А. Е. Ферсману: NaCl — 179 ккал, KCl — 156, Na_2SO_4 — 410 ккал и т. д.). Механизм растворения этих солей можно представить как разрушение их кристаллических решеток под воздействием воды вследствие

---

* Основоположником учения об ионно-солевом комплексе пород является А. Н. Бунеев (1956). По современным представлениям ионно-солевой комплекс включает: 1) твердые минералы и рассеянные химические элементы; 2) адсорбированные ионы; 3) поровые растворы. Среди твердых минералов А. Н. Бунеев учитывал только легко воднорастворимые соли.

Таблица 26

Растворимость некоторых соединений в дистиллированной воде

Степень растворимости	Соединение	Растворимость, г/л, при $t = 20$ °С
Легкорастворимые (>2 г/л)	$NaCl$	360
	KCl	340
	Na_2SO_4	194
	$CaCl_2$	745
	$MgCl_2$	545
	Na_2CO_3	215
	K_2SO_4	111
Слаборастворимые (2—0,1 г/л)	$CaSO_4$	2,00
	$MgCO_3$	0,27
	$ZnCO_3$	0,20
	$SrSO_4$	0,11
Труднорастворимые (0,1—0,0001 г/л)	$CaCO_3$	$6{,}94 \cdot 10^{-3}$
	$SrCO_3$	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$
	$Fe(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
Практически нерастворимые (<0,0001 г/л)	Сульфиды	—
	Самородные металлы	—
	Силикаты	—

высокой диэлектрической ее проницаемости, т. е. способности разрывать химические связи между ионами.

Естественно полагать, что легкорастворимые минералы, которые образованы элементами с наиболее высокими кларками, должны играть главную роль при формировании химического состава природных вод. Такими элементами являются O и H (они участвуют в строении самой воды), затем K, Na, Ca, Mg, Cl, S и C. Последние два элемента вследствие склонности давать сложные ионы присутствуют в водах преимущественно в виде SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и HCO_3^-.

Природная вода, однако, никогда не бывает чистой дистиллированной. В ней находится ряд компонентов, повышающих ее растворяющую способность. Наиболее важную роль среди них играют H^+, CO_2, O_2 и живые организмы. Под воздействием этих компонентов (в дальнейшем будем называть их агрессивными *) и воды растворению подвергаются практически все твердые минералы, в том числе и самые распространенные в земной коре силикаты.

Процесс разрушения силикатов под влиянием воды и содержащихся в ней агрессивных компонентов носит название химического

* Термин «агрессивность» понимается нами в широком смысле слова как воздействие воды и ряда содержащихся в ней веществ на горные породы, а не только на строительные материалы, как это принято в технике.

выветривания. Из энергетических расчетов И. И. Гинзбурга известно, что наиболее активным агентом химического выветривания является ион водорода — протон. Высокая активность этого иона объясняется тем, что, обладая ничтожными размерами, он может легко проникать в решетку минералов и разрывать химические связи.

Среди силикатов наиболее легко и быстро разрушаются полевые шпаты, на долю которых в земной коре приходится около 55% по весу. По Н. В. Белову, неплотная упаковка кремнекислородных тетраэдров в полевых шпатах (из-за наличия в них крупных катионов) дает возможность ионам водорода легко проникать в решетку и «выталкивать» оттуда катионы.

Напомним, что большинство полевых шпатов является членами трехкомпонентной системы $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$. Классификация полевых шпатов основывается на относительном содержании каждой из составных частей. Различают щелочные полевые шпаты (калий-натриевые) и плагиоклазы (натрий-кальциевые); наименее стойки к выветриванию последние. Процессы химического выветривания полевых шпатов принадлежат к сложным. Этому вопросу посвящена большая литература, в том числе касающаяся результатов экспериментального исследования выветривания (Педро, 1971, и др.).

По интенсивности разложения полевых шпатов при выветривании принято различать два этапа:

1. Выветривание, при котором в алюмосиликатах в основном сохраняются связи алюминия с кремнием и формируются многочисленные разновидности глинистых минералов. Упрощенная схема реакции выветривания в этом случае имеет вид (Алекин, Бражникова, 1964)

$$2[NaAlSi_3O_8] + 3H_2O + 2CO^{-} \longrightarrow [H_4Al_2Si_2O_9] + 2NaHCO_3 + 4SiO_2.$$

Образующиеся гидрокарбонатные (и карбонатные) соли щелочей и щелочных земель переходят в раствор. Кремнекислота растворяется частично (в соответствии с низкой величиной растворимости). Глинистые минералы принадлежат к различным группам в зависимости от физико-географических особенностей региона. Так, например, в зонах избыточного увлажнения, где метеорные осадки преобладают над испарением и характерна кислая среда, типичен вынос практически всех компонентов из алюмосиликатов, кроме алюминия и кремния; при этом формируются наиболее простые глинистые минералы группы каолинита. В аридном и полуаридном климате, в условиях нейтральной и слабощелочной сред, ряд катионов (K^+, Na^+, Ca^{2+} и др.) частично удерживается в системе, где образуется глинистый минерал; при этом возника ют

---

* Ион водорода, необходимый для процесса химического выветривания полевых шпатов, отдает угольная кислота.

минералы группы монтмориллонита, отличающиеся сложным составом и присутствием кроме алюминия и кремния еще и других катионов (в виде изоморфных примесей).

Таким образом, разрушение полевых шпатов (химическое выветривание их) осуществляется наиболее полно при избытке воды и кислой ее реакции, в результате чего формируются минералы группы каолинита, а все прочие компоненты выносятся из породы и в том или ином количестве переходят в раствор.

2. Этот этап разложения полевых шпатов имеет место в том случае, когда у возникших при каолиновом выветривании глинистых минералов нарушается связь между алюминием и кремнием и формируются различные окислы и гидраты окислов (боксит, опал, кварц и др.). Реакция идет по схеме

$$[H_4Al_2Si_2O_9] + H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 2SiO_2.$$

Как указывают О. А. Алекин и Л. В. Бражникова, такая реакция не характерна для зон нормального и избыточного увлажнения и, по-видимому, протекает главным образом в аридных зонах *.

Многочисленные экспериментальные исследования по химическому выветриванию силикатов свидетельствуют о том, что самой низкой способностью к выветриванию (растворению) характеризуется кварц, несколько лучше растворяются хлориты и слюды, затем амфиболы и пироксены и, наконец, ряд завершается полевыми шпатами, обладающими наиболее высокой растворимостью среди силикатов. Особое положение занимают глинистые минералы, весьма слабо подверженные процессам химического выветривания.

К числу практически нерастворимых в дистиллированной воде относятся сульфиды. Однако в природных условиях под воздействием агрессивных вод их растворение (разрушение) протекает достаточно энергично. На нем основаны гидрогеохимические методы поисков месторождений сульфидных руд, в связи с чем процессы разрушения этих руд изучены сравнительно детально (исследованиями Е. Е. Беляковой, А. А. Бродского, А. И. Перельмана, С. С. Смирнова и многих других).

По Г. А. Голевой (1968), к растворению сульфидных минералов ведут две основные группы процессов.

---

* Необходимо отметить, что процессы химического выветривания полевых шпатов трактуются отдельными исследователями несколько по-иному. Так, Ф. В. Чухров (1955) полагает, что Al и Si полевых шпатов при выветривании сначала переходят в раствор в виде истинно-растворенных соединений, которые затем формируют глинистые минералы. Экспериментальное подтверждение тому дают опыты Ж. Педро (1971), который показал, что в лабораторных условиях разложение ортоклаза под действием CO_2 и воды идет по схеме

$$2[KAlSi_3O_8] + CO_2 + 15H_2O \longrightarrow 6Si(OH)_4 + 2Al(OH)_3 + K_2CO_3,$$

т. е. с образованием гидратов окиси кремния и алюминия.

Процессы первой группы могут иметь окислительный или восстановительный характер в зависимости от типа реакций. Реакции окислительного ряда связаны с самой верхней зоной земной коры. Они идут по схеме

$$FeS_2 + 7O + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4;$$

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 + \text{тионовые бактерии} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O;$$

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

В результате возникают хорошо растворимые в воде сульфаты соответствующих металлов и серная кислота, которая стимулирует процесс дальнейшего разрушения сульфидрв. В качестве сильного окислителя выступает $Fe_2(SO_4)_3$, образующийся при участии живых организмов.

Реакции восстановительного ряда протекают на некоторой глубине от поверхности при отсутствии (или весьма малом количестве) кислорода. Растворение сульфидов в этом случае связано с наличием только серной кислоты, поступающей из верхней зоны окисления при инфильтрации вод, и идет по схеме

$$CuFeS_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2H_2S.$$

Вторая группа процессов — кислородного окисления и растворения сульфидных минералов — отличается от первой отсутствием серной кислоты в водах. Главным окислителем является свободный кислород, под воздействием которого протекают следующие реакции:

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4; \quad ZnS + 2O_2 \longrightarrow ZnSO_4 \text{ и т. д.}$$

Г. Б. Свешников (1967) показал возможность растворения сульфидных минералов не только в условиях свободного доступа кислорода и наличия активных микроорганизмов (т. е. близ поверхности Земли). По его данным, на сравнительно больших глубинах сульфиды также подвергаются растворению, в основе которого лежат электрохимические процессы. Известно, что, подобно металлам, сульфидные минералы имеют электронную проводимость, неодинаковую у различных сульфидов. При соприкосновении их с водой образуются микрогальванические пары, электродвижущая сила которых может достигать 0,3—0,4 мВ. Прохождение тока вызывает растворение тех сульфидов, которые служат анодами. Так, например, при совместном нахождении в породах пирита, халькопирита, галенита и сфалерита пара FeS_2 и $CuFeS_2$ является катодом, пара PbS и CuS — анодом, в раствор переходят при этом свинец и цинк.

Наименее изучен вопрос о растворимости минералов, представленных самородными элементами — Au, Ag, Pt и др. До

недавнего времени исследователи полагали, что эти минералы практически совсем не растворимы в природной воде и мигрируют в зоне гипергенеза исключительно в форме взвесей. Работами последних лет установлено, что в зонах окисления сульфидных руд под воздействием $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $CuSO_4$, свободного кислорода и других компонентов эти металлы растворяются с образованием тиосульфатных (например, $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$) или хлоридных ($AuCl_2^-$, $AgCl_2^-$) комплексов. Известно также о большом влиянии на растворимость золота гумусовых соединений, с которыми, по-видимому, оно дает металлоорганические комплексы — хелаты.

В присутствии агрессивных компонентов природных вод резко повышается растворимость и таких важных минералов, как карбонаты кальция и магния. Эти минералы в осадочной толще горных пород занимают от 15 до 30% по весу. В дистиллированной воде они трудно или очень трудно растворимы (см. табл. 26). Под воздействием CO_2 растворимость их возрастает во много раз. Реакции идут по схеме

$$CaCO_3 + CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-;$$

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-.$$

Количество CO_2, необходимое для перевода в раствор карбонатов щелочных земель и удержания их в растворе, может быть определено с учетом констант диссоциации угольной кислоты, произведения растворимости $CaCO_3$ (и др.) и величин коэффициентов активностей соответствующих ионов. Расчеты свидетельствуют о том, что при средних концентрациях HCO_3^- в природных водах, составляющих 200—250 мг/л, требуется около 10—12 мг/л CO_2. Между тем из атмосферы, где CO_2 присутствует в количестве 0,033%, поступление его вследствие низкого парциального давления не превышает 0,6 мг/л (Алекин, Бражникова, 1964).

Установлено, что основным региональным источником угольной кислоты, играющей, как мы видели, весьма важную роль при разложении силикатов, карбонатных минералов и пр., является CO_2 биохимического происхождения, связанный с деятельностью живых организмов.

Исследования показывают, что воздействие живых организмов на процессы растворения твердых минералов осуществляется: а) путем продуцирования организмами различных агрессивных агентов природных вод; б) благодаря способности организмов к непосредственному разрушению (растворению) минералов.

Так, например, известно (Ивашов, 1971), что корни растений формируют особые ферменты, которые, реагируя с субстратом (породами, почвами), образуют H^+, CO_2, H_2S и др. Корни растений, кроме того, выделяют ряд соединений кислотного характера:

уксусную, муравьиную, молочную, щавелевую, винную, яблочную, янтарную, масляную, гуминовую и др. Кислоты способствуют растворению многих минералов, а отдельные из них участвуют еще и в образовании органо-минеральных комплексов (хелатов), имеющих, как правило, повышенную растворимость в воде.

Особенно велика роль микроорганизмов в процессах непосредственного растворения минералов. Микроорганизмы живут только в водной среде и все необходимые им питательные вещества получают из воды, переводя при этом в раствор самые различные минералы. Известно, например, что лишь при участии микробов идут процессы разрушения и растворения органических соединений; особые группы бактерий разрушают силикаты, причем даже такие трудно поддающиеся выветриванию, как слюды, хлориты и др.; бактерии играют очень важную роль при растворении сульфидных минералов и т. д.

Таким образом, растворению с участием агрессивных компонентов природных вод подвергаются практически все твердые тела (в том числе и органические вещества).

Особняком стоит лишь группа соединений, известных под названием «глинистые минералы». В осадочном чехле земной коры, где глины занимают свыше 50%, они имеют очень большое значение. Весьма велико их значение и в процессах формирования химического состава природных вод, хотя растворимость глинистых минералов ничтожна и мало изменяется под воздействием агрессивных компонентов. Гидрогеохимическая роль глин связана с их специфическими свойствами, которые служат предметом специального рассмотрения в § 2 и 3.

Кроме химических элементов, организованных в виде твердых минералов с их преимущественно кристаллической структурой, многие элементы находятся в твердом теле в рассеянном состоянии.

В гл. I было показано, что рассеянные элементы, по-видимому, не входят в узлы кристаллических решеток минералов.

По К. Ранкама и Т. Сахама, рассеянное состояние (внеминеральная форма существования) присуще ряду элементов, отличающихся низкими кларками (Rb, Cs, U, Pb, Ra и многим другим). Для понимания гидрогеохимических процессов весьма важно, что переход в раствор рассеянных элементов возможен, очевидно, без разрушения целостности кристаллических решеток минералов. В связи с этим требуется затрата значительно меньшего количества энергии, чем при растворении веществ, идущем с разрывом решеток. Следовательно, рассеянные элементы можно считать миграционно более подвижными, чем атомы элементов (ионов), находящихся в узлах решеток. Однако конкретные данные о механизме перехода рассеянных элементов в водный раствор пока отсутствуют.

Таким образом, горные породы — твердые минералы и рассеянные химические элементы — являются одним из основных источников поступления вещества в природные воды. Из пород элементы извлекаются (наряду с другими процессами, о которых речь пойдет далее) путем растворения либо с разрывом и полным или частичным разрушением кристаллических решеток минералов, либо с сохранением их целостности. Поскольку все природные твердые тела так или иначе способны отдавать воде участвующие в их строении химические элементы, природные воды оказываются многокомпонентными системами и содержат практически все известные на земном шаре элементы. Однако количественные их соотношения отличаются большой неравномерностью вследствие того, что весьма неодинакова распространенность элементов (кларки их) и растворимость образуемых ими соединений. Главную роль в составе вод повсеместно играют элементы с высокими кларками и хорошей растворимостью природных соединений.

§ 2. Адсорбированные ионы

Присутствие адсорбированных ионов в горных породах связано со способностью твердых тел к сорбции. Напомним, что сорбцией (адсорбцией) называют процесс «самопроизвольного сгущения растворенного или парообразного вещества (газа) на поверхности твердого тела» (Болдырев, 1974, с. 432). Различают молекулярную адсорбцию, когда вместе с молекулами растворенного вещества адсорбируются и молекулы растворителя, и ионнообменную адсорбцию, когда осуществляется избирательное поглощение одного из ионов электролита, находящегося в растворе, сопровождающееся одновременным вытеснением другого иона того же знака с поверхности адсорбента.

Адсорбция происходит на поверхности любого твердого тела. Однако адсорбционная способность горных пород связана почти исключительно с наличием в них коллоидных частиц, поскольку частицы более крупных размеров практически не участвуют в процессах поглощения и являются малоактивными с химической точки зрения.

Коллоиды образуются путем или механического истирания (диспергирования) горных пород, или возникновения агрегатов молекул при химическом взаимодействии веществ в различных водных бассейнах (конденсационный путь формирования коллоидов). В обоих случаях коллоидные частицы обладают огромной удельной поверхностью (равной частному от деления поверхности частиц на их объем) и несут заряд. Удельная поверхность их в тысячи и миллионы раз больше, чем для видимых простым глазом кристаллов. При дисперсионном пути образования коллоидные частицы представляют собой неправильной формы обломки кристаллических решеток и заряд их в основном является результатом

огромного числа ненасыщенных валентных связей обломков решетки. В водной среде к возникновению заряда у коллоидной частицы приводит также собственная электролитическая диссоциация ряда веществ (преимущественно высокомолекулярных органических) или поглощение заряженных ионов из среды седиментации. В магматических и метаморфических породах коллоиды характерны преимущественно в корах выветривания, в осадочных отложениях они известны по всему разрезу.

Коллоиды — высокодисперсная часть горных пород — составляют их «поглощающий комплекс». К. К. Гедройц, В. Р. Вильямс и др. делят коллоиды на две большие группы: минеральные и органические образования.

Обычно в горных породах преобладают минеральные коллоиды. Представлены они преимущественно вторичными минералами, имеющими кристаллическую структуру, и аморфными веществами.

Главная роль принадлежит глинистым минералам, которые являются водными силикатами и алюмосиликатами со слоистыми и цепочечными решетками. Они образуют двух- или трехслойные алюмокремне-гидроксильно-кислородные пакеты, подчиняющиеся закону «плотнейшей упаковки». Вследствие этого в пакеты вовлекаются преимущественно мелкие катионы (Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, частично Li^{+}, Ni^{+} и др.), способные умещаться в тетра- и октаэдрических пустотах, не нарушая плотнейшей упаковки. К двухслойным относятся более простые глинистые минералы — групп каолинита, галлуазита и др., к трехслойным — сложные, групп монтмориллонита, гидрослюд и др.

Глинистые минералы слагают главную часть осадочных глинистых пород, кор выветривания, почв и составляют тонкодисперсионную основу ряда обломочных и карбонатных образований. Глинистые частицы имеют несколько большие размеры, чем типичные коллоиды, однако их относят к коллоидам, поскольку они в полной мере обладают их свойствами: характеризуются огромной удельной поверхностью и несут заряд.

Наличие заряда у глинистых частиц обусловлено (Дегенс, 1967): 1) появлением ненасыщенных валентностей, образованных «оборванными связями» на поверхностях и краях глинистых частиц при их формировании в зоне гипергенеза; 2) некомпенсированными зарядами, вызванными изоморфными замещениями катионов с высокими зарядами (Si^{4+}, Al^{3+}) на катионы с более низкими зарядами (Mg^{2+}, Fe^{2+} и пр.), имеющими место в процессе кристаллизации глинистых минералов в условиях низких температур и давлений зоны гипергенеза; 3) диссоциацией радикалов (OH^{-}), при которой образуются ионы H^{+}.

Вследствие наличия заряда глинистые минералы способны адсорбировать на поверхностях, сколах и в межпакетных пространствах ионы, которые называют адсорбированными ионами. Количество поглощенных ионов характеризует емкость поглоще-

ния глин и выражается в процентах от веса сухого коллоида или в миллиграмм-эквивалентах на 100 г породы.

Имеющиеся данные показывают, что у любой разновидности глин величина емкости поглощения растянута в довольно большом интервале, что зависит от размера частиц, а также от химического и минералогического состава глин. Приближенные значения емкости поглощения глин различных групп таковы (мг-экв/100 г породы): каолинит и галлуазит — 3—50; гидрослюда — 20—40; монтмориллонит — 80—150. Приведенные цифры свидетельствуют об увеличении адсорбционной способности глин от каолинитов к монтмориллонитам.

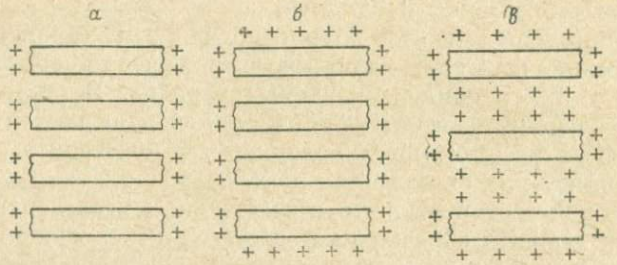


Рис. 19. Схема катионного обмена на частицах каолинита (*а*), гидрослюды (*б*) и монтмориллонита (*в*) (Сергеев и др., 1971).

Обмен: а, б — экстрамицеллярный; *в* — интрамицеллярный. *Базальные поверхности: а* — нейтральные; *б, в* — с отрицательным зарядом.

Поглощенными в глинистых минералах могут быть катионы или анионы, что говорит о наличии среди глин как положительных, так и отрицательных коллоидов. По Э. Дегенсу, глинистые минералы группы каолинита являются главным образом положительными коллоидами и адсорбируют преимущественно анионы. Гидрослюды и монтмориллониты принадлежат к отрицательным коллоидам, в связи с чем им свойственно поглощение катионов. По мнению Э. Дегенса, адсорбция анионов связана с замещением ионов OH^- на плоских поверхностях частиц или по краям обломка глинистого минерала.

Е. М. Сергеев и др. (1971) считают глинистые частицы отрицательно заряженными коллоидами независимо от их принадлежности к той или иной группе. Эти авторы опираются на правило Коэна, согласно которому твердое тело получает отрицательный заряд, если его диэлектрическая проницаемость меньше, чем таковая у соприкасающейся с ним жидкости. Поскольку у воды диэлектрическая проницаемость очень велика и достигает 80—81, а у большинства твердых тел (в том числе и у глин) она не выше 3—10, глинистые частицы должны нести преимущественно отрицательный заряд.

Схема строения глинистых коллоидов разных групп отражена на рис. 19, *а — в*. Механизм адсорбции ионов глинистыми частицами представляется Е. М. Сергеевым следующим образом.

Частицы каолинита имеют жесткую кристаллическую решетку, в связи с чем доступ находящихся в растворе ионов в межпакетные пространства исключен. Базальные поверхности частиц каолинита электронейтральны. Поэтому явления адсорбции возможны только по сколам кристаллической решетки, а отсюда низкая емкость поглощения каолинитов.

Кристаллическая решетка гидрослюд также жесткая, но их базальные поверхности несут значительный отрицательный заряд из-за некомпенсированности зарядов внутри решетки. Вследствие этого сорбция у гидрослюд происходит не только по сколам частиц, но и по всей площади базальных поверхностей; емкость поглощения у них выше, чем у каолинита.

Монтмориллониты отличаются подвижным характером кристаллической решетки; изоморфные замещения обусловливают наличие у них некомпенсированных зарядов. В результате для явлений сорбции доступны у монтмориллонитов не только сколы и базальные участки, но и межпакетные пространства; емкость поглощения у них оказывается наибольшей.

Необходимо отметить, что отечественные исследователи основываются главным образом на представлении о глинистых частицах как отрицательных коллоидах. Поглощение анионов глинами, даже если оно и имеет место, изучено слабо.

В. И. Лебедев, объясняющий явления адсорбции с позиций теории гидратации ионов, подчеркивает, что «энергия гидратации (H) анионов оказывается всегда значительно выше, чем величина ЭК их, в то время как энергия гидратации катионов меньше, чем величина ЭК» (1965б, с. 242). В связи с этим для анионов энергетически гораздо выгоднее находиться в гидратированном состоянии (т. е. в растворе), тогда как катионы предпочтительнее уходят в твердую фазу, т. е. адсорбируются породой (если по тем или иным причинам не могут войти в кристаллическую решетку минерала). Поскольку такие крупные катионы, как Na^+, K^+, Ca^{2+}, не умещаются в пустотах плотнейшей упаковки глинистых минералов, а с другой стороны, нахождение их в растворе энергетически невыгодно, они и стремятся расположиться на поверхности кристаллических решеток, становясь, таким образом, адсорбированными катионами.

Среди аморфных веществ, присутствующих в горных породах в коллоидном состоянии, значение имеют гель кремниевой кислоты (силикагель) и гидраты окислов железа, алюминия и марганца.

Силикагель распространен преимущественно в корах выветривания самых различных пород — магматических, метаморфических и осадочных. SiO_2 является конечным продуктом химического выветривания большинства силикатов. Однако в виде геля кремнекислота в породах развита главным образом в гумидном климате, поскольку в условиях обилия влаги и кислой среды природных вод она остается в твердой фазе. Аридное выветривание, осуществляющееся при повышенных значениях pH (в нейтральной и щелочной

средах природных вод), благоприятствует выносу SiO_2 из пород и переходу ее в растворенное состояние.

Гель кремниевой кислоты относится к отрицательно заряженным коллоидам. Ядро коллоида состоит из скоплений молекул кремниевой кислоты, часть которых, находящаяся на поверхности ядра, диссоциирует, образуя ион SiO_3^{2-}. Последний, будучи прочно связанным с ядром, и определяет знак «—» коллоида. Для силикагеля характерен процесс старения (синерезиса). При старении изменяются свойства геля: он уплотняется, повышаются его эластичность, упругость и пр. Силикагель адсорбирует катионы. Емкость поглощения этого коллоида варьирует в широких пределах в зависимости от степени его синерезиса.

Гидраты окислов металлов (марганца, железа, алюминия и др.), так же как и SiO_2, образуют коллоиды, как правило, в условиях кор выветривания различных горных пород. Однако в отличие от силикагеля обстановка, благоприятная для сохранения коллоидов железа и алюминия в твердой фазе, создается в аридном климате, поскольку в нейтральных и щелочных средах они выпадают в осадок в виде соответствующих гидроокисей. В зонах избыточного и нормального увлажнения обилие органических соединений в водах приводит к выносу этих коллоидов из пород, так как они образуют достаточно хорошо растворимые органоминеральные комплексы.

Коллоиды железа и алюминия несут положительный заряд. На примере железа схема приобретения заряда коллоидами представляется в следующем виде:

1. В процессе гидролиза $FeCl_3$ формируется коллоидный раствор гидроокиси железа

$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl.$$

2. Реакция между получившимися продуктами дает

$$Fe(OH)_3 + HCl \longrightarrow FeOCl + 2H_2O.$$

3. Молекула FeOCl диссоциирует на ионы согласно реакции

$$FeOCl \longrightarrow FeO^+ + Cl^-.$$

Ион FeO^+, входящий в состав коллоида, сообщает ему положительный заряд.

Коллоиды гидроокислов марганца в виде минералов, состоящих из MnO_2, ряда окислов других металлов и воды, встречаются в корах выветривания пород в форме черных налетов, примазок, дендритов и землистых масс, несут отрицательный заряд и легко сорбируют из водных растворов катионы. Эти коллоиды наиболее распространены в аридных зонах, поскольку в характерных для них нейтральных и щелочных водах марганец находится в малоподвижной (плохо растворимой) форме MnO_2.

Органические коллоиды включают большое количество различных, главным образом гумусовых, соединений.

По М. М. Кононовой (1963), в состав гумуса входят гуминовые кислоты, креновые и апокреновые кислоты (фульвокислоты), гумин и ульмин (гуминовые угли), гематомелановая кислота.

Гуминовые кислоты обладают ароматической природой, состоят из углерода, азота, кислорода и водорода. Под электронным микроскопом они имеют вид мельчайших сферических частиц диаметром 80—100 Å, способных соединяться в цепочки с образованием агрегатов. Молекулы гуминовых кислот не являются компактными, а отличаются «губчатым» строением с множеством микропор. Этим в значительной степени определяются их сорбционные свойства. Наличие в гуминовых кислотах в качестве боковых радикалов карбоксильных и фенольных групп обусловливает кислотный характер их, а в связи с этим способность к поглощению катионов.

Фульвокислоты, так же как и гуминовые, состоят из ароматического ядра и боковых радикалов, представленных карбоксильной и фенольной группами. Однако в отличие от гуминовых кислот ароматизация их выражена слабо, тогда как боковые радикалы развиты весьма сильно. Связанные с этим коллоидные свойства — адсорбция катионов из водной среды — проявляются отчетливо и еще более интенсивно, чем у гуминовых кислот.

Гуминовые угли и гематомелановая кислота во многом сходны с гуминовыми кислотами и отличаются лишь меньшей подвижностью (способностью растворяться в воде и щелочах).

Гумус широко распространен в почвах и горных породах. В почвах содержание его может достигать 10—20% по весу. Главная роль в почвенном гумусе принадлежит гуминовым и фульвокислотам. В осадочных породах общее содержание органического вещества различно и зависит от их литологии. По сумме $C_{орг}$ (количества органического углерода в процентах от веса породы) осадочные породы образуют следующий ряд: глинистые (0,9) — алевритовые (0,45) — песчаные (0,2) — карбонатные (0,2) (Швец, 1973).

Расчеты показывают, что примерно 75% от всего $C_{орг}$ заключено в глинах. Эта цифра получена с учетом распространенности глин и содержания в них $C_{орг}$. Среди органических соединений гумусу нередко принадлежит главная роль: он составляет до 60% от всей массы органического вещества. Находится гумус (как и другие органические соединения) в виде включений в порах и трещинах пород. В глинах он, по-видимому, представляет собой «молекулярно-дисперсную смесь, сорбированную глинистыми частицами» (Швец, 1973, с. 39). Органическое вещество обнаружено и в магматических породах, однако изучено оно здесь очень слабо.

Э. Дегенс указывает, что неуплотненные (свежие) осадки морского и континентального генезиса также содержат значительное количество гумуса. В некоторых случаях гумус составляет свыше 50% от всей суммы органических соединений в осадке. В связи

с этим его можно считать одним из наиболее вероятных источников органического вещества в горных породах осадочного происхождения.

Гумусовые коллоиды, имеющие отрицательный заряд, обязанный кислотной природе входящих в состав гумуса соединений, характеризуются высокой емкостью поглощения, измеряющейся сотнями миллиграмм-эквивалентов на 100 г породы. Роль этих коллоидов наиболее значительна в почвенном слое, а также в осадочных отложениях и среди них — в глинах, которые являются основными «хранителями» органического вещества.

Адсорбированные катионы способны к обменным реакциям, в связи с чем их обычно называют обменными. Состав и количество обменных катионов зависят от емкости поглощения пород (а последняя, как было показано, связана с природой коллоидных частиц и степенью их дисперсности), энергии поглощения катионов и концентрации их в окружающей среде.

К. К. Гедройц установил, что с учетом величины энергии поглощения катионы образуют следующие ряды:

$$Li^+ < Na^+ < H^+ < NH^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+;$$

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}; \quad Al^{3+} < Fe^{3+}.$$

В этих рядах наиболее энергично поглощается железо, характеризующееся самыми высокими валентностью и атомным весом, наименее — литий, который является одновалентным катионом и имеет низкий атомный вес.

Ряды К. К. Гедройца неоднократно проверялись исследователями. В некоторых случаях были отмечены отклонения. Так, И. Н. Антипов-Каратаев нашел, что энергия поглощения двухвалентных катионов на монтмориллоните и каолините выражается следующей зависимостью:

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+}.$$

С. С. Ярусов показал, что глинистые минералы адсорбируют больше ионов Mg^{2+}, чем Ca^{2+}, а органическое вещество, наоборот, больше Ca^{2+} и т. д. Следовательно, одни и те же катионы с неодинаковой энергией поглощаются различными веществами. Такое явление называют селективностью.

В. И. Лебедев отметил, что закономерности энергии поглощения катионов, сформулированные К. К. Гедройцем и нашедшие отражение в составленных им рядах, находят объяснение на основе теории гидратации. С учетом величины энергии гидратации катионы располагаются в следующие ряды:

$$Li^+ > Na^+ > H^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Cs^+;$$

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}.$$

Сопоставление рядов свидетельствует о том, что энергия поглощения катионов растет по рядам слева направо, а энергия гидратации в этом же направлении падает. Отсюда следует вывод о тесной связи обеих величин и о том, что энергия поглощения для некомплексных катионов, имеющих одинаковый заряд, определяется их размером, поскольку от размера катиона зависит и его энергия гидратации. Таким образом, в общем случае при одной и той же валентности ионов чем меньше радиус иона, тем выше степень его гидратации и тем хуже он адсорбируется коллоидами.

Кроме энергии поглощения на состав адсорбированных породой катионов и их количество влияет концентрация этих катионов в окружающей среде. В соответствии с законом действующих масс энергичнее всего поглощаются катионы, характеризующиеся наиболее высокой концентрацией в растворе. Поскольку такими катионами являются в любой природной воде K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} (см. § 1 настоящей главы), им принадлежит главная роль среди адсорбированных ионов. По убывающей способности поглощаться породой они образуют ряд $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$.

Установлено, что в составе поглощенных катионов пород морского происхождения, не испытавших процессов гипергенной переработки, больше всего присутствует натрия. Этот катион преобладает в морской и океанической воде, вследствие чего при седиментации входит в качестве главного катиона в поглощающий комплекс пород.

На суше в зоне гипергенеза под воздействием преимущественно пресных и солоноватых вод, в которых главную роль играет кальций, последний, обладая большой энергией поглощения, вытесняет все прочие катионы и оказывается основным катионом поглощающего комплекса пород зоны гипергенеза.

Магнию обычно принадлежит подчиненная роль. Его содержание, как правило, не превышает 10—15% от общей суммы адсорбированных катионов. Более высокие его количества отмечены в глинах, генетически связанных с выветриванием основных изверженных пород, богатых магнием, или с доломитизированными разностями мергелистых глин.

Калий присутствует в наименьшем количестве. Больше всего калия в поглощенном состоянии установлено в глинах, отложившихся в условиях засоленных лагун, степень засоленности которых отвечает стадии осаждения из морской воды эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и каинита (KCl, $MgSO_4 \cdot 3H_2O$).

Неодинаковое распределение катионов в породах, соприкасающихся с различными растворами, экспериментально подтверждено исследованиями Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловской, И. С. Грамберг и др. Опыты показывают, что в случае взаимодействия глин с морской водой нормальной солености в поглощающем комплексе глин преобладает катион натрия. По мере концентрирования морской воды растет количество адсорбированных ионов натрия и калия. При контакте глин с пресными водами

поглощающий комплекс их характеризуется относительно высоким содержанием катиона кальция.

Весьма важной является способность поглощенных катионов к обменным реакциям, вследствие чего, как было указано выше, эти катионы и называют обменными.

Обменные реакции идут в сторону вытеснения катионами, обладающими высокой энергией поглощения, катионов, у которых энергия ниже. Так, например, в общем случае Ca^{2+} способен вытеснять из адсорбированного состояния Mg^{2+}, K^+ и Na^+; Mg^{2+} вытесняет K^+ и Na^+ и т. д. Схематически данные процессы выглядят так:

$$Ca^{2+} + Mg\,(погл.) \rightleftarrows Ca\,(погл.) + Mg^{2+};$$

$$Ca^{2+} + 2K\,(погл.) \rightleftarrows Ca\,(погл.) + 2K^{+};$$

$$Ca^{2+} + 2Na\,(погл.) \rightleftarrows Ca\,(погл.) + 2Na^{+};$$

$$Mg^{2+} + 2Na\,(погл.) \rightleftarrows Mg\,(погл.) + 2Na^{+}\ \text{и т. д.}$$

Обменные реакции принадлежат к числу обратимых и вследствие этого подчиняются закону действующих масс.

Известно, что $K = q_1C_2/q_2C_1$ при одинаковой валентности взаимодействующих катионов и $K = q_1C_2/q_2\sqrt{C_1}$, если взаимодействуют одно- и двухвалентные катионы. В этих формулах K — константа равновесия; q_1 и q_2 — концентрации соответствующих ионов в поглощенном состоянии; C_1 и C_2 — концентрации ионов в растворе.

Из закона действующих масс следует, что увеличение количества реагирующих веществ сдвигает реакцию в сторону, противоположную той, где находятся эти вещества. Так, увеличение действующей массы солей натрия может привести к вытеснению натрием кальция из адсорбированного состояния (хотя энергия поглощения натрия гораздо ниже, чем у кальция). Реакция пойдет по схеме

$$2Na^{+} + Ca\,(погл.) \rightleftarrows 2Na\,(погл.) + Ca^{2+}.$$

В природной обстановке такой процесс возможен, например, в условиях аридного климата в засоленных морских лагунах, где благодаря интенсивному испарению происходит концентрирование раствора и постепенно нарастает содержание хлористого натрия — главного компонента морской воды. Поверхностные воды несут в лагуну с суши взвешенные и коллоидные частицы, в составе поглощенных ионов которых преобладает кальций. Имеет место реакция

$$2NaCl + Ca\,(погл.) \rightleftarrows 2Na\,(погл.) + Ca^{2+} + 2Cl^{-}.$$

В результате в водном растворе появляются хлориды кальция, а натрий переходит в адсорбированное состояние.

Необходимо отметить, однако, что реакция вытеснения (десорбции) натрием кальция в количественном отношении ограничена, поскольку энергетически она невыгодна. Хорошо известно, что спонтанные (самопроизвольные) процессы идут в сторону уменьшения свободной энергии систем. По расчетам В. И. Лебедева, на отрыв поглощенного натрия при переходе его в раствор затрачивается 115,2 ккал, а энергия гидратации натрия составляет 103,6 ккал. Следовательно, суммарный положительный энергетический эффект процесса десорбции Na низкий и равен всего 11,6 ккал. В то же время на отрыв кальция идет 468,7 ккал, а на его гидратацию — 394,5 ккал, что обусловливает положительный энергетический эффект, достигающий 74,2 ккал. Поскольку в первом случае свободной энергии выделяется значительно меньше, чем во втором, система, в которой натрий переходит в раствор, а кальций — в поглощенное состояние, оказывается наиболее устойчивой.

В целом поглощенные (адсорбированные) ионы горных пород играют очень важную гидрогеохимическую роль. Они не входят в состав кристаллических решеток минералов и, будучи способными к обменным реакциям, легко переходят в твердую фазу или, наоборот, в раствор. Переход осуществляется при концентрациях, обычно далеко не достигающих предела растворимости различных соединений того или иного элемента, и зависит от энергетических констант обменных ионов (катионов).

§ 3. Поровые растворы

Поровый раствор представляет собой жидкую фазу ионно-солевого комплекса пород. Для наименования этой составной части комплекса применяется много терминов: ионно-молекулярный раствор, поровый раствор, горный раствор, горная влага, реликтовый раствор, возрожденный раствор, отжим из горных пород, седиментационный отжим и т. д. Поскольку ни один из них не имеет существенных преимуществ перед любым другим, условимся в дальнейшем пользоваться названием «поровый раствор».

Поровый раствор (на ранних стадиях изучения он назывался горным) был установлен примерно в 30-х годах нашего столетия в «сухих» по внешнему виду образцах пород. О наличии раствора в таких породах свидетельствуют два факта: они проводят электрический ток и при повышении температуры покрываются налетом солей или даже солевой коркой. Оба этих факта говорят о присутствии в «сухих» породах растворов солей, которые обеспечивают электрическую проводимость, а при испарении выпадают в осадок, вследствие чего на поверхности образцов формируются солевые образования.

Изучение природы порового раствора, концентрации его, химического состава и пр. стало возможным в связи с разработкой методов извлечения раствора из «сухой» породы. П. А. Крюковым

в 1947 г. был создан прибор, позволивший под воздействием больших давлений (порядка 500—1000 кг/см² и выше) отжимать растворы из пород и осуществлять их анализ. В дальнейшем методы извлечения растворов совершенствовались и самим П. А. Крюковым, и другими исследователями.

В настоящее время степень изученности поровых растворов различных пород в разных регионах позволяет рассмотреть их с двух основных позиций: характеристики природы воды порового раствора и вещества, содержащегося в нем.

Природа воды порового раствора устанавливается с учетом видов воды, присутствующих в горных породах. Напомним, что среди видов воды различают связанную и свободную. Последняя (собственно капиллярная и гравитационная вода) в данном случае исключается из рассмотрения, поскольку она сообщает породе влажность, видимую простым глазом, и способна при соответствующих условиях вытекать из породы.

Связанную воду подразделяют на рыхло- и прочносвязанную *. Прочносвязанная вода по уровню энергетической связи с породой весьма неоднородна. К ней относят воду, вступающую в координационные связи с поверхностными элементами кристаллической решетки, воду ближней гидратации обменных ионов (катионов), а среди глин еще и воду межпакетных пространств глинистых минералов.

Прочносвязанная вода по свойствам существенно отличается от свободной; она имеет гораздо меньшую упругость пара, чем последняя, поскольку в ней ограничено движение молекул; диэлектрическая проницаемость ее составляет 2,0—2,2 (вместо 80—81 у свободной воды); замерзает она при температуре около —80°С. Низкая диэлектрическая проницаемость прочносвязанной воды указывает на то, что ее растворяющая способность ничтожна и вследствие этого, по-видимому, не она является основой порового раствора. Такое предположение подтверждают факты, свидетельствующие о том, что прочносвязанная вода полностью не удаляется из пород даже при чрезвычайно высоких давлениях. Отделяется прочносвязанная вода от породы (в эксперименте) при термической обработке, когда эта вода превращается в пар.

Рыхлосвязанная вода имеет гораздо меньший уровень энергетической связи с породой, чем прочносвязанная. Она образуется вокруг частиц породы и адсорбированных породой ионов благодаря молекулярным связям, возникающим между прочносвязанной водой и водой, тем или иным путем поступающей в породу. При этом формируется как бы пленка, облекающая частицы породы («пленочная» вода, по А. Ф. Лебедеву).

По свойствам рыхлосвязанная вода мало отличается от свободной: диэлектрическая ее проницаемость близка к 80, вследствие

* Вода, связанная химически и кристаллизационная, в формировании порового раствора, по-видимому, участия не принимает.

чего она является хорошим растворителем; температура замерзания составляет около (—1)—(—1,5)° С и т. д. Она сравнительно легко отжимается из породы под воздействием давления и сама способна передвигаться в породе от более толстой пленки к более тонкой. Отмеченные особенности рыхлосвязанной воды позволяют считать именно ее основой поровых растворов. При этом не исключается участие и других видов воды, однако доля их, очевидно, незначительна.

Рыхлосвязанная вода известна в корах выветривания магматических, метаморфических и осадочных пород; в последних она присутствует практически по всему разрезу.

Наибольшее количество связанной воды сосредоточено в глинах. Есть данные, свидетельствующие о том, что содержание воды в глинах, занимающих в разрезе осадочной земной коры свыше 50%, соизмеримо по объему с количеством воды в океанах и морях: океаны и моря — 1 338 000 000 км³; связанные воды глин — 600 000 000 км³. Поскольку же на долю подземных гравитационных вод приходится всего 23 400 000 км³ (т. е. на целый порядок меньше, чем на связанную), можно считать, что основная вода осадочных пород находится в виде связанной, пропитывающей глинистые толщи.

Природа вещества порового раствора зависит прежде всего от условий формирования породы, вмещающей раствор. Рассмотрим осадочные отложения, а среди них — морские, вследствие того что им принадлежит главная роль в строении осадочной земной коры.

В морском бассейне при осадконакоплении (седиментации) осуществляется ряд сложных процессов, в результате которых формируются осадочные толщи пород. С материковым стоком в моря и океаны поступают различные вещества в виде истинных и коллоидных растворов, а также во взвешенном состоянии. В процессах седиментации около 80% приходится на частицы, находящиеся в форме взвесей и коллоидов. Под действием силы тяжести частицы оседают и образуются осадки (илы). Среди них различают пелагические осадки (глубоководные), к которым относятся красные карбонатные и кремнистые глины; шельфовые осадки (мелководные) самого различного состава; гемипелагические осадки, формирующиеся на территории континентов, подвергающихся трансгрессии, и также имеющие разнообразный состав. Доля пелагических осадков достигает на площади океанов свыше 70%.

Илы (осадки) всегда пропитаны морской водой, захваченной в процессе седиментации. Эта вода носит название иловой. Таким образом, илы представляют собой гетерогенную систему. Твердая их фаза весьма неоднородна, состоит из обломков различных пород, сносимых в моря и океаны, продуктов вулканической деятельности, живого и отмершего органического вещества, продуктов жизнедеятельности животных и растений, разных солей и т. д. Частицы имеют неодинаковые размеры — от гальки и гравия

до коллоидных, что обусловливает различный гранулометрический состав илов. Илы (преимущественно глины) характеризуются наличием поглощающего комплекса, в составе адсорбированных ионов которого присутствуют главным образом Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} при значительном преобладании натрия.

Иловые воды (жидкая фаза илов) в момент захвата их при седиментации отвечают по составу морской (океанической) воде, т. е. характеризуются присутствием хлоридов натрия и магния, сульфатов магния при подчиненной роли сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов кальция. Главными компонентами морской воды являются NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$. Средняя концентрация солей в водах Мирового океана составляет 35 г/л.

Процессы, ведущие к образованию из илов горных пород, называются диагенезом. При диагенезе иловая вода превращается в поровый раствор.

На стадии раннего диагенеза за счет взаимодействия твердой фазы илов с иловым раствором происходят сложные изменения, затрагивающие обе фазы. Изменения связаны: а) с биохимическими процессами, идущими при участии живых организмов и органических соединений; б) с процессами литификации — превращениями минеральных компонентов осадка, в результате чего возникают новые минералы, образуются конкреции, неустойчивые минералы переходят в устойчивые, наблюдается старение коллоидов и т. д.; в) с физико-химическими процессами — реакциями в жидкой фазе илов, приводящими к массопереносу (диффузии, ионному обмену и т. д.).

Исследования современных океанов и морей показывают, что основным фактором, определяющим изменения иловых вод, является содержащееся в них органическое вещество — главный источник энергии при диагенетических преобразованиях.

Установлено два основных типа иловых вод, разных по химическому составу (Шишкина, 1972):

I. Иловые воды, сохранившие в общих чертах облик морской воды.

II. Иловые воды, преобразовавшиеся в процессе диагенеза за счет почти полной потери сульфатов и появления хлоридов кальция.

Иловые воды первого типа выявлены во всех разновидностях пелагических осадков Мирового океана. Из-за сравнительной бедности этих осадков органическим веществом ($C_{орг} < 0{,}5\%$) заключенный в них иловый раствор мало изменен и аналогичен по составу океанической воде. По разрезу также характерны очень небольшие колебания в химизме захваченных илами вод. В поглощающем комплексе илов количество адсорбированных ионов точно следует распределению их в океанической воде ($Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$) и сохраняется таковым по разрезу.

Иловые воды второго типа установлены в прибрежных осадках, осадках окраинных впадин, желобов ряда морей и океанов,

а также в верхней толще илов некоторых внутриконтинентальных морей (Черного, Азовского, Балтийского и др.). Процессы диагенеза осуществляются здесь в условиях сравнительного обилия подвижного органического вещества (содержание $C_{орг}$ достигает 1,5—2, иногда 5%).

Под воздействием сульфатредуцирующих микроорганизмов в присутствии органического вещества происходит редукция сульфатов морской воды по схеме

$$SO_4^{2-} + 2C_{орг}^{*} + 2H_2O \longrightarrow 2HCO_3^{-} + H_2S.$$

Сульфатредукция оказывает весьма важное влияние на преобразование иловых вод. Однако исследования показывают, что сама по себе сульфатредукция и вызываемые ею химические реакции не способны существенно изменить химический тип морской (иловой) воды. Тип ее меняется лишь в результате сложных процессов взаимодействия лишенных сульфатов иловых вод с твердой фазой осадка (карбонатными минералами, силикатами и пр.). Сущность процессов, ведущих к образованию хлоридов кальция, расшифровывается учеными по-разному. В химии подземных вод проблема формирования хлоридно-кальциевых вод занимает одно из центральных мест и подробно рассматривается с учетом различных воззрений в гл. X.

Судьба илового раствора, пропитывающего рыхлые осадочные накопления бассейнов седиментации (измененных или неизмененных по сравнению с морской водой), зависит от дальнейшей истории геологического развития бассейнов. Схематически она может быть представлена следующим образом.

На участках опускания земной коры формирование осадочных горных пород — так называемый п о з д н и й д и а г е н е з — осуществляется в условиях высоких температур и давлений. При этом породы уплотняются и консолидируются, сокращается их поровое пространство. Сокращение связано главным образом с присутствием в разрезе глин, которые в силу особенностей строения способны весьма значительно изменять величину пористости.

Известно, что при погружении пород на глубину до 800—1000 м пористость их уменьшается почти в 10 раз. В дальнейшем с глубиной пористость сокращается значительно медленнее. Имеются данные, свидетельствующие о том, что на глубинах 2500—3000 м величина пористости начинает возрастать, поскольку глинистое вещество подвергается перекристаллизации, образуются аргиллиты, отличающиеся более высокой скважностью по сравнению с уплотненными глинами. Следовательно, существенное уменьшение порового пространства наблюдается на относительно небольших глубинах.

---

* $C_{орг}$ — условное выражение органического вещества.

При уплотнении пород и сокращении их пористости происходит отжатие связанных вод, перемещение их в коллекторы и превращение в гравитационные (подземные) воды. По мнению ряда исследователей, отжиматься может в определенных условиях вся вода (как рыхло-, так и прочносвязанная). В соответствующей термодинамической обстановке образование гравитационных вод в процессе консолидации горных пород также, по-видимому, возможно и за счет дегидратации минералов: глинистых, кварца, некоторых силикатов и пр. Дегидратация приводит к существенным изменениям каркасов минералов и большей частью характеризуется необратимостью.

Весьма сложен вопрос об изменениях, которые испытывает в глубинных условиях поровый раствор. Исследования показывают, что в природной обстановке имеют место различные соотношения концентраций подземной гравитационной воды (отжатого порового раствора) и порового раствора, оставшегося в породе: а) концентрации их могут быть близки друг другу; б) гравитационная вода может быть более концентрированным раствором, чем оставшийся поровый раствор; в) гравитационная вода может быть менее концентрированным раствором, чем поровая вода. Все три случая описаны в разных регионах и нуждаются в объяснении, поскольку свидетельствуют о неодинаковом характере позднедиагенетических преобразований в системе поровый раствор — гравитационная вода, происходящих в глубинной обстановке различных регионов.

Специальные эксперименты, целью которых было выявление возможных соотношений поровый раствор — гравитационная вода, в лабораторных условиях выполнены П. А. Крюковым. Опытами, осуществлявшимися в особых приборах, где давления на образцы пород с естественной влажностью постепенно увеличивались и доводились до величин порядка 5000 кг/см^2 и более, установлено уменьшение концентрации последовательно выделяющихся фракций порового раствора. Для образцов глин разного состава влажность и давление, при которых начинает падать концентрация отжимаемого раствора, а также происходит относительное изменение концентрации и содержания отдельных ионов, неодинаковы (рис. 20, *а* — *в*). Оказалось, что чем более гидрофильны глины, тем при более высокой влажности и низком давлении уменьшается концентрация раствора. Чем меньше исходное содержание в растворе растворенных веществ, тем раньше при отпрессовывании начинает меняться концентрация. Поведение индивидуальных ионов зависит при отжиме от их первоначального количества: если оно одинаково, то разные ионы ведут себя более или менее аналогично.

По П. А. Крюкову, причиной уменьшения концентрации порового раствора при отжиме его из глин служит наличие в них двух видов воды: 1) внешней (соответствующей рыхлосвязанной воде), которая является однородным по составу раствором. В процессе

отжима ее все фракции, последовательно выделяющиеся при увеличении давления, практически одинаковы; 2) внутренней (отвечающей прочносвязанной воде), которая из-за неоднородности по уровню энергетической связи с породой характеризуется падением количества растворенного в ней вещества по мере приближения к частицам породы. При отделении части такой воды (под воздействием очень высоких давлений) из-за проявления так

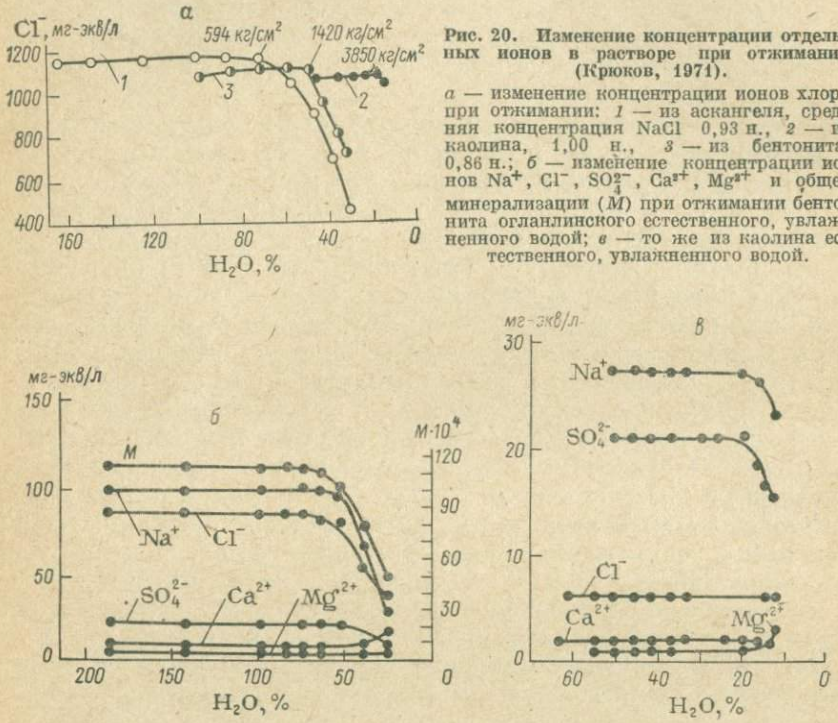


Рис. 20. Изменение концентрации отдельных ионов в растворе при отжимании (Крюков, 1971).

а — изменение концентрации ионов хлора при отжимании: *1* — из аскангеля, средняя концентрация NaCl 0,93 н., *2* — из каолина, 1,00 н., *3* — из бентонита, 0,86 н.; *б* — изменение концентрации ионов Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и общей минерализации (*M*) при отжимании бентонита огланлинского естественного, увлажненного водой; *в* — то же из каолина естественного, увлажненного водой.

называемого суспензионного (мембранного) * эффекта уменьшается ее концентрация. Теоретически в конечном итоге можно представить отжатие совершенно чистой воды (в эксперименте, однако, она не получена).

Экспериментальные данные и их интерпретация П. А. Крюковым свидетельствуют о том, что при отжатии поровых растворов в естественных условиях (в процессе уплотнения и консолидации осадочных толщ) следует ожидать перепада концентраций: концентрация должна быть более высокой в отжатых (ставших гравитационными) водах и более низкой в оставшемся в породе поровом растворе. Поскольку эффект перепада концентраций оказывается максимальным в глинах (в связи с мембранным равнове-

* Описание сущности мембранного эффекта см. в книге А. Г. Пасынского (1968).

сием), условия для сохранения в них первичной солености растворов (отвечающих бассейнам седиментации) наименее благоприятны. «Именно при уплотнении глин, — пишет П. А. Крюков, — действует... коллоидно-химический фактор, приводящий к уменьшению концентрации остаточного раствора в такой степени, что в аргиллитах первичные высококонцентрированные растворы уже не могут сохраняться» (1971, с. 181).

В то же время в породах, не содержащих в значительном количестве глинистого материала, т. е. в песчаниках, песчано-алевритовых, а также, по-видимому, карбонатных толщах, процессы уплотнения сами по себе не вызывают существенного изменения концентрации находящегося в них порового раствора (из-за отсутствия мембранного эффекта). В связи с этим остаточные поровые растворы в таких породах в какой-то мере отражают соленость бассейнов седиментации, в которых они накапливались.

Необходимо подчеркнуть, что использовать результаты экспериментов для расшифровки процессов, идущих на больших глубинах в земных недрах, нужно с осторожностью, поскольку в опытах весьма трудно моделируются термодинамические условия больших глубин. Даже если с точки зрения возможного механизма процессов опыты дают убедительные результаты, то всегда остается неясным вопрос о масштабе данного физико-химического явления в природной обстановке. В то же время для объяснения причин имеющих место соотношений поровый раствор — гравитационная вода в различных регионах очень большую роль (помимо физико-химических явлений) играет палеогидрогеологическая история региона: смена инфильтрационных этапов развития территории (когда происходит выщелачивание пород) элизионными (когда вследствие уплотнения пород отжимаются поровые растворы); возможность поступления в коллекторы так называемых «чуждых» вмещающим породам гравитационных вод; воздействие эндогенных факторов, связанных с близостью магматических очагов, и т. д.

Учитывая сказанное, проблему преобразования поровых растворов в позднедиагенетический этап следует рассматривать только на основе геологических и гидрогеологических данных по конкретным регионам, имея в виду, что физико-химические процессы в отрыве от этих данных не могут объяснить всех возможных соотношений в системе поровый раствор — гравитационная вода, наблюдающихся в природной обстановке.

В зоне гипергенеза, в условиях низких температур и давлений, поровые растворы горных пород также подвергаются переработке. Наибольший интерес и в этих условиях представляют глинистые накопления, способные удержать связанную воду. Поскольку в зоне гипергенеза не происходит уплотнения глин (а следовательно, и отжима содержащегося в них порового раствора) и благодаря тому, что глины являются практически водонепроницаемыми, процессы переработки их поровых растворов

осуществляются главным образом путем так называемого диффузионного выщелачивания.

Под диффузионным выщелачиванием понимают диффузию вещества из поровых растворов глин под действием градиента концентраций. Последний имеет наибольшую величину на границе раздела глин с коллекторами, вмещающими гравитационную воду. Из закона Фика следует, что при постоянстве градиента концентраций во времени плотность диффузионного потока вещества (I), т. е. потока через единицу площади сечения, составляет

$$I = -D \operatorname{grad} C, \tag{31}$$

где D — коэффициент диффузии; grad C — градиент концентрации. Знак «—» свидетельствует, что поток направлен в сторону падения концентрации.

В эксперименте явление диффузионного выщелачивания глин установлено Н. П. Затенацкой и И. А. Сафокиной при изучении глинистых пород бакинского возраста Прикаспийской низменности. Обработка в соответствующих приборах монолитов глин с ненарушенной структурой и естественной влажностью, содержащих поровые растворы разной концентрации, дистиллированной водой показывает, что за счет диффузии вещества уменьшается концентрация поровых растворов и изменяется их состав. Концентрация в опыте снижается в 2—10 и более раз в зависимости от величины исходной концентрации поровых растворов и времени проведения опыта.

Состав поровых растворов изменяется главным образом за счет уменьшения количества хлоридных и сульфатных солей; содержание гидрокарбонатных солей практически остается постоянным. Наиболее сложно поведение катионов. В связи с нарушением адсорбционного равновесия (вследствие добавления дистиллированной воды) между поглощенными катионами глин и соответствующими катионами порового раствора возможны обменные реакции

$$Ca^{2+} + 2Na\ (\text{погл.}) \rightleftarrows Ca\ (\text{погл.}) + 2Na^{+};$$

$$Ca^{2+} + Mg\ (\text{погл.}) \rightleftarrows Ca\ (\text{погл.}) + Mg^{2+};$$

$$Mg^{2+} + 2Na\ (\text{погл.}) \rightleftarrows Mg\ (\text{погл.}) + 2Na^{+} \text{ и т. д.}$$

В результате в поглощающем комплексе глин намечается тенденция увеличения количества адсорбированных кальция и магния и уменьшения содержания натрия. Последний, поступая в поровый раствор, в сочетании с гидрокарбонатным ионом вызывает появление в растворе соды.

В природных условиях процессы диффузионного выщелачивания глин протекают по-разному в зависимости от многих факторов: геолого-гидрогеологических, климатических, физико-химических и т. д. Общим во всех случаях является снижение концентрации поровых растворов (рассоление глин) вследствие диффузии веще-

ства из глин в контактирующие с ними (или перемежающиеся) коллекторы, вмещающие гравитационную воду. Перестройка состава поглощающего комплекса глин (увеличение адсорбированного кальция и уменьшение натрия) обусловливает изменение химического состава поровых растворов глин и взаимодействующих с ними гравитационных вод.

Таким образом, поровым растворам осадочных горных пород принадлежит весьма важная гидрогеохимическая и гидрогеологическая роль. Среди осадочных пород наибольшее значение имеют глины, в которых количество поровых растворов очень велико и соизмеримо с массой океанической воды. Компоненты системы морская вода → иловая вода → поровый раствор → гравитационная (подземная) вода связаны серией сложных превращений, ведущих в конечном итоге к перераспределению и перестройке вещества морской воды, захваченного при седиментации. В обстановке сравнительно больших глубин (в зоне катагенеза) поровые растворы при уплотнении и консолидации осадочных пород дают начало гравитационным (подземным) водам различной концентрации и состава. В зоне гипергенеза вещество поровых растворов также участвует в формировании химического состава гравитационных вод главным образом за счет процессов диффузионного выщелачивания глинистых пород.

§ 4. Ионно-солевой комплекс пород и некоторые гидрогеохимические его интерпретации

Ионно-солевой комплекс пород, включающий твердые минералы, рассеянные химические элементы, адсорбированные ионы и поровые растворы, является гетерогенной, двухфазной, системой. В этой системе имеют место два вида динамических равновесий:

Твердые минералы + рассеянные элементы ⇄ поровый раствор.
Адсорбированные ионы ⇄ поровый раствор.

При наличии поверхности раздела порода (с ее ионно-солевым комплексом) — вода (имеется в виду свободная гравитационная вода) возникает третье равновесие:

Порода ⇄ вода.

Сдвиг равновесий в ту или иную сторону зависит от многих факторов, среди них — от температуры, давления, концентрации жидкой фазы системы, степени раздробленности породы, времени взаимодействия порода — вода, соотношения порода — вода, наличия в системе агрессивных компонентов (CO_2, H^+, живых организмов) и т. д. В эксперименте изучено влияние некоторых из перечисленных факторов при изменении одного из них и постоянстве прочих.

Так, например, в лабораторных условиях при нормальных температуре и давлении и использовании в качестве исходной жидкой фазы дистиллированной воды (т. е. при обработке породы дистиллированной водой) динамические равновесия компонентов ионно-солевого комплекса пород нарушаются вследствие разбавления концентрации порового раствора, перехода в дистиллированную воду из твердой фазы ряда растворимых солей, реакций обменной адсорбции и т. д.

Растворение солей, в том числе таких распространенных, как $CaCO_3$, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, $CaSO_4$, NaCl и др., вызывает нарушение адсорбционного равновесия в породе. В том случае, когда в раствор поступают главным образом кальциевые и магниевые соли, протекают следующие реакции:

$$\left.\begin{matrix} Ca(HCO_3)_2 \\ Mg(HCO_3)_2 \\ CaSO_4 \end{matrix}\right\} + 6Na\ (погл.) \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Ca\ (погл.) + Mg\ (погл.) + 4NaHCO_3 + Na_2SO_4.$$

Если порода засолена и характеризуется высоким содержанием в твердой фазе хлоридов натрия, возможны реакции, идущие по схеме

$$4NaCl + \left\{\begin{matrix} Ca\ (погл.) \\ Mg\ (погл.) \end{matrix}\right. \rightleftarrows 4Na\ (погл.) + CaCl_2 + MgCl_2.$$

Естественно, что переходящие в жидкую фазу гидрокарбонаты и сульфаты натрия в первом случае и хлориды кальция и магния во втором изменяют состав порового раствора, меняются и поглощенные ионы пород: главными обменными катионами становятся или кальций, или натрий. Таким образом, существенно перестраивается (разрушается) ионно-солевой комплекс пород — изменяются твердая фаза, поровый раствор и состав адсорбированных ионов.

В эксперименте при нормальных температуре и давлении установлена зависимость степени разрушения ионно-солевого комплекса пород от ряда параметров. Выявлено, что вариации в соотношении порода — вода (при прочих равных условиях) приводят к различию в концентрации и составе искусственных растворов, полученных в результате обработки породы дистиллированной водой (исследовались преимущественно глинистые разности). Из рис. 21 видно, что при уменьшении соотношения порода — вода в 25—30 раз примерно во столько же раз возрастает концентрация раствора и сменяются главные анионы: при пятикратном (максимальном в опыте) соотношении жидкой и твердой фаз ионы HCO_3^-, Cl^- и SO_4^{2-} присутствуют примерно в равных количествах, затем преобладающим становится сульфатный ион и, наконец, при минимальном добавлении дистиллированной воды

(1 : 0,15) доминируют хлориды. Перестраивается и солевой состав искусственных растворов: когда воды добавлено мало, в растворе появляется хлорид кальция; при большом разведении (1 : 1, 1 : 3, 1 : 5) этот компонент отсутствует.

Опыты, таким образом, показывают, что (при исследовании одного и того же образца породы) в системе порода — вода в зависимости от количества добавленной воды происходит: 1) или значительное разрушение ионно-солевого комплекса пород (когда

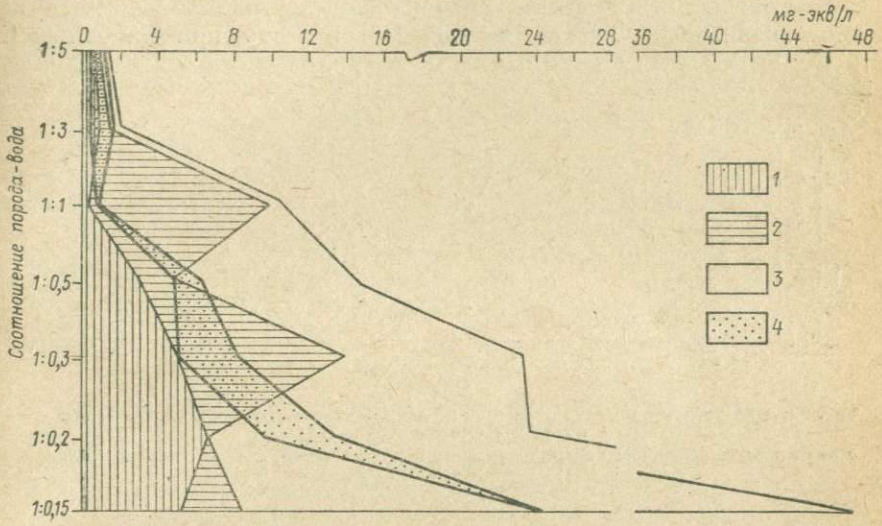


Рис. 21. Концентрация и состав искусственных растворов при различном соотношении порода — вода (Часовникова, 1971).

1 — HCO_3^-; *2* — SO_4^{2-}; *3* — Cl^-; *4* — Mg^{2+}.

воды много) и вынос вещества в раствор, очевидно, за счет всех составных частей этого комплекса; 2) или неполное его разрушение (когда воды мало), тогда наиболее хорошо растворимое вещество (хлориды натрия и кальция) выносится, по-видимому, преимущественно из порового раствора, а процессы растворения твердой фазы породы и связанного с ними нарушения адсорбционного равновесия проявляются слабо.

Изменение времени соприкосновения порода — вода также приводит к различию в химизме искусственных растворов. При одном и том же соотношении порода — вода (1 : 5) с течением времени увеличивается концентрация растворов главным образом в связи с возрастанием относительного содержания гидрокарбонатов кальция; содержания иона хлора и сульфатного иона почти не меняются, так как в раствор их соли переходят практически мгновенно. Из рис. 22, *а* видно, что наиболее существенные преобразования наблюдаются за первые сутки. Следовательно, в эксперименте при добавлении большого количества дистиллированной воды ионно-солевой комплекс пород разрушается весьма быстро.

Интерес представляет и зависимость степени воздействия дистиллированной воды на породу при разной раздробленности последней. В опыте использовались различные фракции пород, полученные путем дробления их и просеивания через сита соответствующих диаметров. Соотношение порода — вода составляло 1 : 5, время проведения опыта — 1 сутки. Рис. 22, *б* показывает, что с уменьшением диаметра фракций концентрация искусственных растворов заметно возрастает и связано это главным образом с увеличением количества гидрокарбонатов кальция и магния; они значительно лучше переходят в раствор при наибольшей

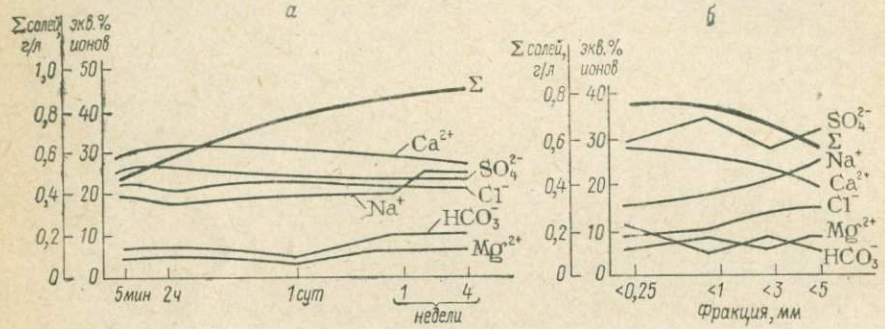


Рис. 22. Полулогарифмические зависимости относительного содержания ионов в водных вытяжках (Часовникова, 1971).

***а* — от продолжительности соприкосновения породы с водой; *б* — от степени раздробленности пород.**

раздробленности пород. Прочие компоненты изменяются мало. Отсюда можно сделать вывод, что разрушение твердой фазы ионно-солевого комплекса пород интенсифицируется по мере дробления породы.

Необходимо подчеркнуть, что во всех рассмотренных опытах изменение условий вело к нарушению адсорбционного равновесия в породе и течению реакций катионного обмена. Катионный обмен усиливался при увеличении соотношения порода — вода, возрастании времени взаимодействия породы и воды и, наконец, при повышении степени раздробленности породы. Поскольку реакциям катионного обмена предшествует растворение твердой фазы пород, а приводят они к изменению составов и концентрации порового раствора, естественно, что наиболее глубоко ионно-солевой комплекс пород разрушается при обилии воды и интенсивной раздробленности породы.

В природной обстановке такие условия имеют место в зоне выветривания, где формируются коры выветривания пород (за счет процессов химического и физического дробления) и осуществляется активный водообмен метеорных, поверхностных и подземных вод. Ионно-солевой комплекс осадочных пород при этих условиях теряет ряд характерных черт, унаследованных им из

бассейнов седиментации и при диагенезе: утрачиваются хорошо растворимые, преимущественно хлоридные соли, снижается концентрация порового раствора, в числе адсорбированных ионов главным становится Ca^{2+} вместо Na^{+} и т. д.

Весьма малочисленны экспериментальные данные, позволяющие судить о процессах разрушения ионно-солевого комплекса пород (сдвиге динамических его равновесий) на глубине, в условиях повышенных температур и давлений, воздействия агрессивных компонентов (например, CO_2) и т. д. Основные исследования в этом направлении ставили целью изучение влияния на породу углекислоты при высоких ее содержаниях, нормальной температуре и повышенном давлении или при повышенных давлениях и температуре (Будзинский, 1967; Буачидзе, Тугуши, 1968, и др.).

Опыты дают разнообразный материал. Установленными можно считать следующие факты: 1) под влиянием углекислоты интенсивно разрушается (растворяется) главным образом карбонатная составляющая твердой фазы пород; 2) количество гидрокарбонатов, которые при этом возникают в растворе, находится в прямой зависимости от величины емкости поглощения и состава адсорбированных ионов породы: а) если емкость поглощения велика и Na^{+} является главным обменным ионом, то формируются искусственные растворы с концентрацией, превышающей 10—15 г/л, преимущественно гидрокарбонатно-натриевые (содовые) по составу; б) если главным обменным ионом служит Ca^{2+}, то при любой величине емкости поглощения формируются гораздо менее концентрированные растворы (не более 2—3 г/л), по составу гидрокарбонатно-кальциевые.

Изложенные факты свидетельствуют о решающей роли в эксперименте с углекислотой двух основных процессов:

растворения карбонатов, идущего по схеме

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2;$$

катионного обмена, осуществляющегося вследствие реакции

$$Ca(HCO_3)_2 + 2Na\ (погл.) \longrightarrow Ca\ (погл.) + 2NaHCO_3.$$

Уход кальция из раствора в поглощенное состояние приводит к дальнейшему растворению твердой фазы породы, что в свою очередь вызывает новый катионный обмен и т. д. В результате постепенно увеличивается концентрация раствора, содового по составу. Естественно, что при отсутствии натрия в поглощающем комплексе пород раствор будет гидрокарбонатно-кальциевым, а количество $Ca(HCO_3)_2$ должно отвечать величине его растворимости при данных условиях.

В природной обстановке процессы, изученные экспериментальным путем, имеют, по-видимому, локальное значение, поскольку требуют присутствия больших количеств углекислоты. Скопления

ее известны главным образом в районах молодого или недавнего вулканизма, грязевого вулканизма, а также (в отдельных случаях) в районах газовых и нефтяных месторождений.

В целом же, рассматривая вопрос о поведении ионно-солевого комплекса пород — сдвиге в глубинных условиях в ту или иную сторону характеризующих его динамических равновесий, — можно полагать, что комплекс разрушается в этих условиях весьма медленно. Причиной тому служат замедленный и даже весьма замедленный водообмен подземных вод и отсутствие (или слабое проявление) процессов, ведущих к дроблению пород. В связи с этим ионно-солевой комплекс пород осадочного происхождения, особенно в пределах участков земной коры, испытавших длительное погружение, сохраняет ряд черт, унаследованных им при седиментации и диагенезе: повышенную концентрацию порового раствора, преимущественно хлоридный его состав, наличие среди поглощенных катионов главным образом Na^+ и т. д.

Следовательно, намечаются два основных пути развития ионно-солевого комплекса осадочных пород:

1. В зоне выветривания при гипергенной переработке он интенсивно разрушается и утрачивает первоначальные особенности, отражающие условия седиментации и диагенеза. Поскольку процессы осуществляются под воздействием воды, в том числе и подземной, устанавливаются подвижные равновесия между породой и водой. С учетом этих равновесий по составу ионно-солевого комплекса можно судить о химическом составе воды и, наоборот, последняя дает представление об ионно-солевом комплексе пород.

2. В глубинных условиях ионно-солевой комплекс пород разрушается медленно и способен длительные отрезки времени сохранять черты, отвечающие обстановке седиментации и диагенеза. Между химическим составом подземных вод глубоких горизонтов и ионно-солевым комплексом устанавливаются сложные взаимоотношения. Однако последний, по-видимому, все же дает общее представление о химизме подземных вод глубоких горизонтов, поскольку эти воды генетически связаны с поровыми растворами осадочных отложений.

В метаморфических и магматических породах ионно-солевой комплекс формируется только в корах выветривания. Здесь происходит дробление пород, возникают коллоиды, адсорбирующие из окружающей среды катионы. При дроблении породы приобретают скважность (пористость), благодаря чему в них может присутствовать связанная вода, химический состав которой обусловлен процессами взаимодействия с твердой фазой породы. Адсорбированные ионы, состав и концентрация поровых растворов метаморфических и магматических пород не отражают генезиса этих пород. В каждый данный момент они отвечают лишь той или иной стадии выветривания пород.

В настоящее время ионно-солевой комплекс пород широко

изучается. Методы исследования включают: определение твердых минералов минералогическим анализом, использование (для глин) электронной микроскопии, термического анализа, рентгеноскопии и т. д.; определение адсорбированных катионов путем вытеснения их ионом водорода или ионом аммония в раствор и последующего анализа раствора; определение поровых растворов путем отжатия их в соответствующих приборах под большим давлением и анализа полученного отжима.

Кроме того, применяют метод «водной вытяжки» — производят обработку образцов пород дистиллированной водой и анализ фильтрата. Водная вытяжка позволяет судить о «степени засоленности» пород, т. е. о количестве воднорастворимых солей, перешедших в вытяжку при соответствующих условиях. Данные анализа водной вытяжки пересчитывают в миллиграмм-эквиваленты на 100 г породы или в проценты. Поскольку результаты водной вытяжки зависят от многих факторов: степени дробления породы, времени соприкосновения породы и воды, соотношения порода — вода и т. д., — вытяжки приготовляют в строго одинаковых условиях. Это позволяет сравнивать породы по степени их засоленности.

На основании изучения ионно-солевого комплекса пород возможно решение ряда гидрогеохимических и гидрогеологических вопросов.

1. Метод водной вытяжки используется при исследовании процессов вторичного соленакопления в почвах и грунтах аридных зон. Известно, что в связи с большой величиной испарения при близком залегании уровня грунтовых вод к поверхности Земли в аридных областях происходит концентрирование растворов и выпадение из них легкорастворимых солей. Формируются солончаки с характерным для них солевым профилем (рис. 23, *а*). Из рисунка видно, что максимальное количество солей приурочено к верхней части разреза, с углублением в толщу почвогрунтов оно уменьшается. При соответствующих условиях (например, интенсивной промывке солончаков водой) солончаки превращаются в солонцы (рис. 23, *б*): солевой максимум перемещается в глубь разреза, в верхней части количество солей уменьшается, а в составе адсорбированных ионов пород начинает резко преобладать натрий.

2. Метод водной вытяжки применяется при изучении генезиса химического состава подземных вод верхней гидродинамической зоны. Воды этой зоны формируются преимущественно за счет процессов взаимодействия порода — вода, т. е. за счет разрушения ионно-солевого комплекса пород и перехода вещества твердой фазы породы и порового раствора в подземную воду. В связи с этим в качестве гидрохимической модели, отражающей условия формирования подземных вод, может служить водная вытяжка. Исследования Е. В. Часовниковой показали, что, например, для горных регионов Тянь-Шаня и Памира водная вытяжка (приготовленная

при соотношении порода — вода 1 : 5, времени проведения опыта 1 сутки, использовании фракции породы, раздробленной до частиц диаметром менее 1 мм) отражает химический состав трещинно-грунтовых вод, приуроченных к корам выветривания пород, участвующих в строении указанных регионов. Из рис. 24 видно, что миграционные кривые, характеризующие поведение компо-

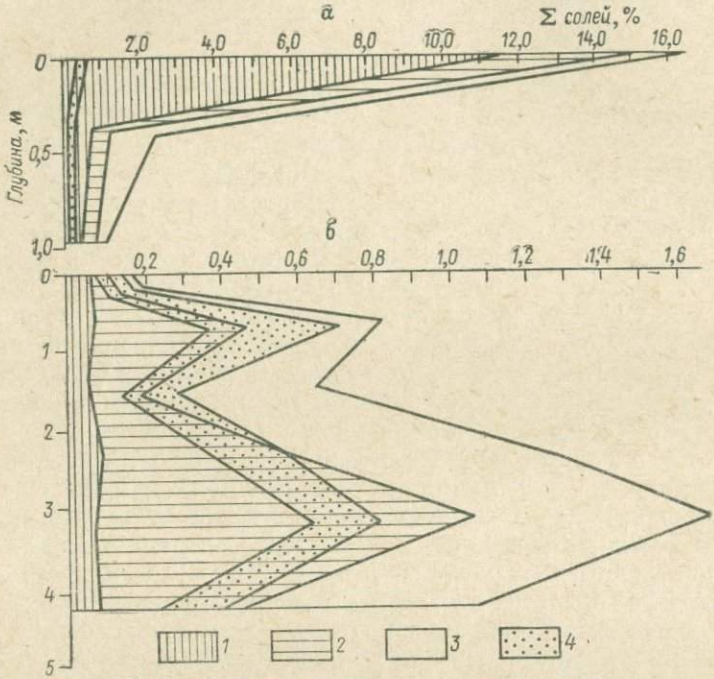


Рис. 23. Эпюры засоленности почвогрунтов (Самарина, 1963).
а — солончак; *б* — солонец. *1* — HCO_3^-; *2* — SO_4^{2-}; *3* — Cl^-; *4* — Mg^{2+}.

нентов в зависимости от концентрации растворов, в водных вытяжках (см. рис. 24, *а*) и в трещинно-грунтовых водах (см. рис. 24, *б*) очень похожи. Следовательно, идентичны и процессы, приведшие к образованию двух типов сравниваемых растворов: искусственного (водные вытяжки) и естественного (трещинно-грунтовые воды).

В том случае, когда подземные воды верхней гидродинамической зоны помимо процессов выщелачивания пород испытывают влияние микробиологических реакций, «мантийного» вещества, поступающего из глубины по трещинам разломов, подземных вод, проникающих в данную толщу пород, но чуждых этим породам, сформировавшихся в других толщах, и т. д., наблюдается отклонение химического состава вод от гидрохимической модели (водной вытяжки).

3. Важные гидрогеохимические выводы дает сопоставление результатов анализа водных вытяжек и поровых растворов. Те и другие анализы для этой цели пересчитываются в проценты на 100 г сухой породы. В первом случае (по результатам анализа водной вытяжки) засоленность породы определяется при большом содержании жидкой фазы, во втором случае (по результатам отжима) — при очень низком. Возможны следующие соотношения:

а) Сумма воднорастворимых солей по данным и вытяжки, и отжима может оказаться одинаковой (табл. 27, пункт А), что

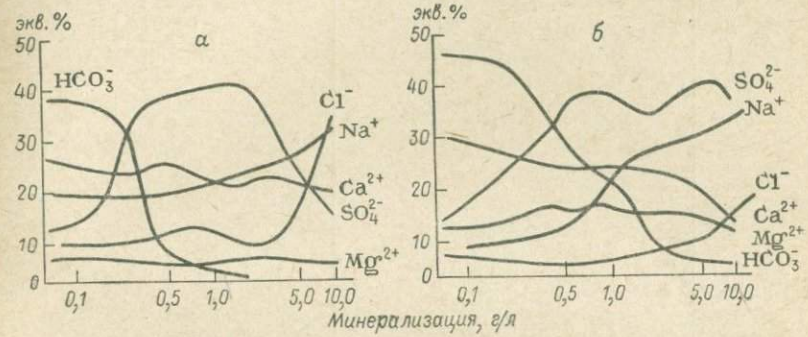


Рис. 24. Миграционные кривые (Часовникова, 1971).
а — поведение макрокомпонентов в водных вытяжках; *б* — поведение макрокомпонентов в подземных водах.

свидетельствует о нахождении легко воднорастворимых солей в породе преимущественно в жидкой фазе (т. е. в поровом растворе). При обработке породы дистиллированной водой эти соли из порового раствора переходят в вытяжку. Они же определяются анализом и в отжиме. Естественно, что при пересчете на сухую породу процентное содержание солей оказывается одинаковым.

б) Засоленность пород может быть более высокой по данным водной вытяжки по сравнению с отжимом (табл. 27, пункт Б), что свидетельствует о нахождении легко воднорастворимых солей не только в поровом растворе, но и в твердой фазе породы. При обработке породы дистиллированной водой, т. е. при добавлении большого количества жидкой фазы в систему порода — вода, соли переходят в раствор, тогда как в процессе приготовления отжима остаются в твердом состоянии из-за малого количества жидкой фазы, отвечающей поровому раствору.

в) Сумма солей, извлеченных путем отжима, может оказаться более высокой, чем полученная методом водной вытяжки. Это, как правило, свидетельствует об ошибке, допущенной при исследовании (в методике проведения опыта, при анализе растворов и т. д.); поскольку в процессе приготовления вытяжки извлекаются все находящиеся в поровом растворе соли, дефицита их в вытяжке (по сравнению с отжимом) быть не должно.

Таблица 27

Сопоставление результатов анализа водных вытяжек и отжимов из пород Молдавского артезианского бассейна (%) (Самарин, 1976)

Пункт	Водная вытяжка	Отжим (поровый раствор)
А	$0{,}24\ \frac{Cl_{50}SO^4_{38}HCO^3_{11}}{Na_{90}Ca_7Mg_3}$ $0{,}44\ \frac{Cl_{75}SO^4_{13}HCO^3_{12}}{Na_{93}Ca_5Mg_3}$ $0{,}38\ \frac{Cl_{61}SO^4_{22}HCO^3_{17}}{Na_{96}Ca_3Mg_1}$	$0{,}21\ \frac{Cl_{60}SO^4_{28}HCO^3_{12}}{Na_{90}Ca_5Mg_5}$ $0{,}35\ \frac{Cl_{83}SO^4_{10}HCO^3_{7}}{Na_{92}Ca_5Mg_5}$ $0{,}32\ \frac{Cl_{60}SO^4_{34}HCO^3_{6}}{Na_{81}Ca_{12}Mg_7}$
Б	$1{,}6\ \frac{SO^4_{84}Cl_{15}HCO^3_{1}}{Ca_{57}Na_{40}Mg_3}$ $1{,}27\ \frac{SO^4_{96}Cl_3HCO^3_{1}}{Ca_{93}Na_6Mg_1}$ $0{,}12\ \frac{HCO^3_{74}SO^4_{17}Cl_9}{Na_{81}Ca_{15}Mg_4}$	$0{,}63\ \frac{Cl_{89}HCO^3_{7}SO^4_{4}}{Na_{83}Ca_{10}Mg_7}$ $0{,}57\ \frac{Cl_{54}SO^4_{36}HCO^3_{10}}{Na_{75}Ca_{16}Mg_9}$ $0{,}06\ \frac{SO^4_{59}HCO^3_{23}Cl_{18}}{Na_{89}Ca_7Mg_4}$

Выявление распределения воднорастворимых солей между твердой и жидкой фазами ионно-солевого комплекса пород позволяет решать вопрос о путях поступления вещества в природные воды при взаимодействии порода — вода: оно может поступать только за счет жидкой фазы (порового раствора), например из глин при их диффузионном выщелачивании; поступление вещества может быть связано с разрушением твердой фазы породы и порового раствора, когда водовмещающие породы подвергаются выщелачиванию, а за счет диффузионных процессов вещество переходит в раствор еще и из глинистых отложений.

4. Интерес представляет сравнение вытяжек и отжимов по катионному составу. Из опытов известно, что чем выше соотношение порода — вода (т. е. чем больше содержание жидкой фазы в системе), тем интенсивнее идут процессы обменной адсорбции, в общем случае приводящие к вытеснению в растворе Na^+ и (Mg^{2+}) и переходу Ca^{2+} в поглощающий комплекс пород. В то же время при извлечении порового раствора процессы катионного обмена практически не происходят или выражены слабо. Следовательно, сопоставление водных вытяжек и отжимов позволяет примерно судить об адсорбированных ионах породы: если катионный состав

одинаков в вытяжке и отжиме, то, очевидно, таков же он и в поглощающем комплексе пород; если состав различен, то поглощенным катионам отвечают преобладающие катионы водной вытяжки.

5. Изучение ионно-солевого комплекса пород имеет значение при решении одного из весьма важных гидрогеологических вопросов — установления в разрезе земной коры границ между водами разных гидродинамических зон. Известно, что выявление границ сопряжено с трудностями, связанными с необходимостью определения ряда гидродинамических параметров (v, I и т. д.), которое не всегда возможно из-за отсутствия опытных данных. В таком случае для приблизительного установления границ можно воспользоваться методом исследования ионно-солевого комплекса пород.

Поскольку в условиях верхней гидродинамической зоны этот комплекс подвергается интенсивной гипергенной переработке, ведущей к существенной перестройке всех его составных частей, а в условиях нижней зоны процессы разрушения ионно-солевого комплекса весьма замедлены, основные его параметры закономерно изменяются с глубиной: меняются степень засоленности пород и состав солей, найденных по данным водных вытяжек; преобладавший в верхней зоне в поглощающем комплексе пород кальций (или магний) сменяется натрием; растет концентрация и иным становится состав порового раствора. В верхней зоне существенно различаются составы водных вытяжек и отжимов, а также преобладающие катионы этих растворов и катионы поглощающего комплекса пород; в нижней зоне указанные различия стираются (табл. 28).

Все перечисленные изменения, очевидно, позволяют считать участки разреза, в пределах которых изменения четко фиксируются, примерными рубежами различных гидродинамических зон. Необходимо, однако, учитывать, что рассмотренные закономерности верны только при условии непрерывности осадконакопления в изучаемом разрезе. Все более или менее длительные перерывы в седиментации нарушают эти закономерности и приводят к тому, что в условиях нижней гидродинамической зоны ионно-солевой комплекс пород может нести явные следы разрушенности.

6. Изучение ионно-солевого комплекса пород позволяет прогнозировать гидрохимические разрезы, поскольку между составными частями комплекса и химическим составом подземных вод имеется обычно прямая зависимость, обязанная подвижным равновесиям, которые устанавливаются в системе порода — вода. Особенно надежные результаты получаются, если пробурены реперные (опорные), детально опробованные гидрогеологические скважины, по которым удается произвести корреляцию между водой и ионно-солевым комплексом пород. Результаты корреляции затем могут быть распространены на территории со сходными геолого-гидрогеологическими условиями.

Таблица 28

Состав ионно-солевого комплекса пород в условиях различных гидродинамических зон Молдавского артезианского бассейна (Самарин, 1976)

Зона активного водообмена				Зона замедленного водообмена			
Возраст пород	Вытяжка	Отжим	Адсорбированные ионы	Возраст пород	Вытяжка	Отжим	Адсорбированные ионы
N_1S_2	SO_4—HCO_3—Na HCO_3—SO_4—Na	SO_4—HCO_3—Na	Mg > Ca > Na	I_3km—t	Cl—SO_4—Na	Cl—SO_4—Na	Na > Ca > Mg
N_1S_1	SO_4—HCO_3—Na HCO_3—SO_4—Na	SO_4—HCO_3—Na	Mg > Na > Ca	I_3cl—ox	Cl—SO_4—Na	Cl—SO_4—Na	Na > Ca > Mg
K_2	HCO_3—SO_4—Na SO_4—HCO_3—Na	SO_4—HCO_3—Na	Ca > Na > Mg Mg > Na	I_2	Cl—SO_4—Na	Cl—SO_4—Na	Na > Ca > Mg
S_1	SO_4—Cl—Na Cl—HCO_3—Na	Cl—SO_4—Na	Mg > Na > Ca	S_2	HCO_3—Cl—Na	Cl—SO_4—Na	Na > Ca > Mg Ca > Na > Mg

На примере Старобинского и Верхнекамского месторождений калийных солей М. А. Мартынова и Е. В. Часовникова показали, что анализ водных вытяжек и поровых растворов позволил не только установить гидрохимические разрезы в районе месторождений, но и наметить положение нижней границы зоны современного выщелачивания пород. Из рис. 25, *а* видно, что примерно на глубине около 300 м резко возрастают минерализация и количество хлоридных солей в водных вытяжках из пород (в том числе

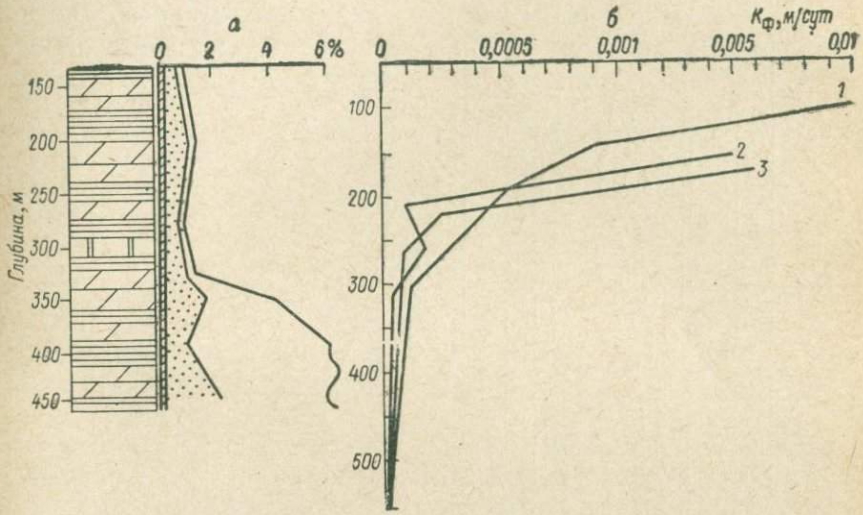


Рис. 25. Старобинское месторождение солей (Мартынова, Часовникова, 1976).
а — эпюра засоленности пород; *б* — изменение коэффициента фильтрации с глубиной. *1—3* — данные по различным скважинам. Условные обозначения см. на рис. 26.

здесь присутствуют и хлориды кальция). На этой же глубине также резко уменьшается, стремясь к нулевым значениям, коэффициент фильтрации пород (рис. 25, *б*). Такая закономерность указывает на присутствие в разрезе двух в разной степени промытых его частей: верхней (сильно промытой) и нижней (промытой очень слабо) — и свидетельствует о том, что рубеж между гидрохимическими зонами является одновременно границей между водопроницаемой верхней и практически водоупорной нижней частями пород.

Метод изучения водных вытяжек при решении перечисленных задач гораздо более дешевый и менее трудоемок, чем применяющееся непосредственное гидрогеологическое опробование скважин, в связи с чем следует рекомендовать его широкое внедрение в практику гидрогеологических исследований.

7. Метод сопоставления результатов изучения ионно-солевого комплекса пород и химического состава подземных вод позволяет в ряде случаев выявить так называемое «гидрохимическое противоречие», т. е. установить резкое различие между концентрацией

и химическим составом поровых растворов, с одной стороны, и гравитационных вод, приуроченных к данной толще, — с другой. Наличие гидрохимического противоречия, как правило, является результатом проникновения вод, чуждых данной толще. Пути проникновения могут быть различными: из выше- или нижележащих пород в бассейнах седиментации или в постседиментационное время, по зонам тектонических разломов и т. д. Весьма интересен

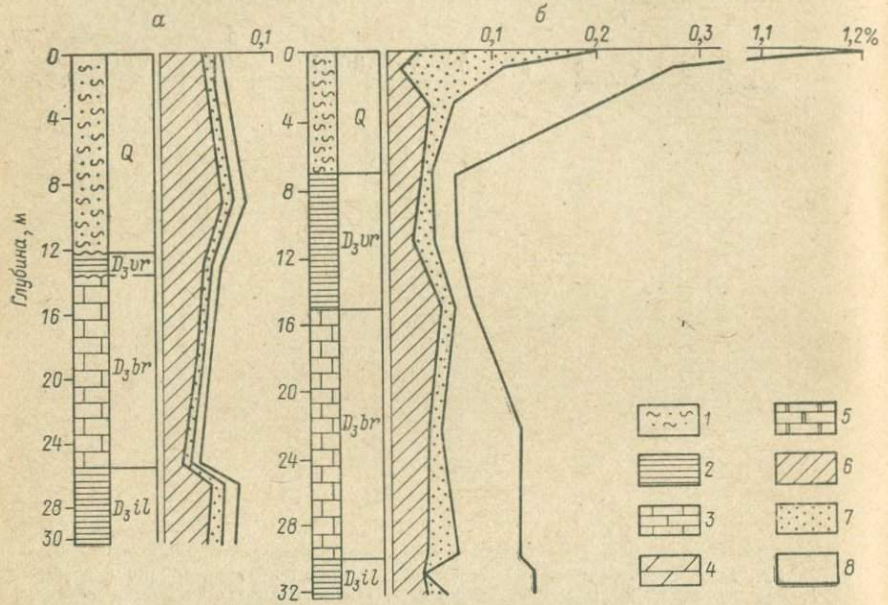


Рис. 26. Засоленность пород района г. Старая Русса (Мартьянова и др., 1976).
а — «фоновая» эпюра засоленности; *б* — эпюра засоленности в районе источника загрязнения. *1* — песчано-глинистые породы; *2* — глины; *3* — известняки; *4* — мергели; *5* — доломиты; *6* — карбонатные соли; *7* — сульфатные соли; *8* — хлоридные соли.

сам факт существования гидрохимического противоречия, проливающий определенный свет на условия формирования вод исследуемого региона.

8. Изучение ионно-солевого комплекса пород зоны аэрации позволяет выявлять характер современных гидрогеохимических процессов, в том числе и таких, которые вызваны антропогенными факторами. Если для данного района с учетом ионно-солевого комплекса пород установлен фоновый, т. е. типичный для него, разрез, то всякое отклонение от фона может расцениваться как следствие процессов, идущих в настоящее время и связанных с деятельностью человека.

На примере района г. Старая Русса, где происходит загрязнение бурегского водоносного горизонта, водоснабжающего город, глубокими соляными водами, можно показать наличие двух типов разреза. Первый из них — фоновый (рис. 26, *а*) — отличается

слабой засоленностью пород и монотонным поведением солей (преимущественно гидрокарбонатных) по глубине. Второй имеет четко выраженный максимум близ поверхности и характеризуется преобладанием хлоридов натрия (рис. 26, *б*). Анализ приведенных типов разреза свидетельствует о том, что источником загрязнения бурегского водоносного горизонта служат самоизливающие скважины, вскрывшие соляные воды верхнедевонских отложений; одним из главных путей проникновения загрязнения является зона аэрации в районе этих скважин.

Можно полагать, что ионно-солевой комплекс пород зоны аэрации весьма чувствителен к любым антропогенным воздействиям, и рекомендовать его изучение для решения ряда задач: определения состава загрязнения, поступающего через зону аэрации; выявления источников загрязнения и путей проникновения загрязняющих веществ; оценки защищенности водоносных горизонтов от проникновения загрязнения через зону аэрации и т. д.

* * *

Изложенный материал позволяет сделать следующие общие выводы:

1. Основные процессы, ведущие к поступлению вещества в природные воды Земли, связаны в верхних ее оболочках с равновесием порода — вода.

2. Вещество твердой фазы горных пород переходит в природный водный раствор в результате растворения — разрыва кристаллических решеток твердых тел под воздействием воды с ее высокой диэлектрической проницаемостью; растворения, идущего при участии ряда агрессивных компонентов (H^+, CO_2, O_2, живых организмов и пр.); электрохимического растворения, связанного с возникновением в определенных условиях электродных пар в породах; обменной адсорбции, обязанной наличию в породах коллоидов, способных поглощать и обменивать ионы (главным образом катионы).

3. Вещество жидкой фазы ионно-солевого комплекса горных пород — порового раствора, преобразованного или не преобразованного при диагенезе (по сравнению с морской водой), поступает в природные гравитационные воды двояким путем: а) в пределах погружающихся участков земной коры при уплотнении и консолидации осадочных пород оно отжимается, будучи в составе порового раствора, и дает начало гравитационным подземным водам глубоких водоносных горизонтов; б) в зоне гипергенеза, т. е. в поверхностных и приповерхностных условиях, вещество порового раствора (преимущественно глинистых накоплений) поступает в поверхностные и подземные воды верхних водоносных горизонтов путем диффузионного выщелачивания глин, возникающего вследствие наличия разности в концентрации поровых растворов и гравитационных вод.

4. Методы изучения ионно-солевого комплекса пород и основанные на них гидрогеохимические и гидрогеологические интерпретации представляют большой интерес и могут быть широко использованы при решении многих задач: исследовании условий формирования химического состава вод, установлении гидрогеохимической стратификации, выявлении гидродинамической зональности и, наконец, расшифровке ряда вопросов в связи с загрязнением природных вод.

Глава VI

«РАВНОВЕСИЕ» ГАЗ — ВОДА

§ 1. Процессы газообразования, атмосферы Земли. Распространенность природных газов

Природные газы образуют газовую оболочку Земли (надземная атмосфера) и распространены в земной коре (подземная атмосфера). В видовом отношении главные газы надземной атмосферы весьма малочисленны: на современном этапе развития Земли это азот, кислород и благородные газы, среди которых преобладает аргон. В земной коре основную роль играют метан и углекислота, меньшую — азот, тяжелые углеводородные газы, водород, гелий и сероводород. На отдельных участках временные скопления образуют сернистые, галоидоводородные газы, аммиак и др.

Генезис природных газов различен. Установлены следующие основные процессы газообразования (Козлов, 1950, и др.):

1. Биохимические процессы. Они связаны с разложением органического вещества под влиянием преимущественно микроорганизмов. При этом выделяются CH_4, CO_2, H_2S, N_2, H_2, тяжелые углеводородные газы и пр. Поскольку интенсивность деятельности микроорганизмов ограничена температурными условиями (а следовательно, и глубиной), различают две подгруппы биохимических газов: одна из них формируется на сравнительно небольших глубинах, где под воздействием микробов распадается органическое вещество, как рассеянное в породах, так и дающее скопления в виде нефти и угля; вторая возникает на больших глубинах, где наряду с биохимическим важная роль принадлежит термокаталитическому распаду органического вещества.

2. Химические процессы. Они известны близ поверхности Земли и на значительных глубинах. Первые немногочисленны. К ним относятся реакции, протекающие при сгорании угля, разложении карбонатных и сульфидных пород под воздействием

кислых вод, в результате чего образуются преимущественно CO_2 и H_2S. Наибольшую роль играют глубинные процессы.

Среди газов, возникающих при глубинных процессах, различают газы, связанные с метаморфизмом — интрузивным и региональным. Интрузивный метаморфизм проявляется на ограниченных по размеру участках при внедрении интрузий в горные породы, вследствие чего формируются неширокие зоны прогрева вмещающих пород до температуры метаморфизма. Региональный метаморфизм охватывает большие площади и выражается в перерождении вещества горных пород в условиях значительных глубин, высоких температур и давлений. При метаморфизме образуются различные газы. Главную роль среди них играют углекислый газ, пары воды; меньшую — водород, азот, метан, сероводород и др.

Кроме метаморфических химическое происхождение имеют так называемые вулканические газы, поступающие из верхней мантии в районах активного вулканизма. Они характеризуются разнообразным составом в зависимости от стадии деятельности вулкана. Среди них известны CO_2, H_2, SO_2, HCl, HF, N_2, CO, NH_3 и многие другие.

3. Радиогенные процессы. Они протекают за счет самопроизвольного распада атомов радиоактивных элементов. При этом образуются He, Ar, Rn, Tn, An и др. Радон, торон и актинон имеют малую продолжительность жизни и поэтому не играют особой роли в составе природных газов. Гелий (продукт радиоактивного распада урана и тория) и аргон (возникающий при распаде K^{40}) распространены достаточно широко. Оба они либо освобождаются при выветривании горных пород, т. е. в верхних частях земной коры, либо возникают при глубинном метаморфизме.

Рассмотренные процессы свидетельствуют о том, что в результате многих по существу совершенно разных реакций могут образовываться одни и те же газы. Однако комплекс газов для каждой генетической группы своеобразен и в большинстве случаев позволяет определять природу данной газовой смеси.

Надземная атмосфера Земли составляет всего лишь около 0,00009% от общей массы Земли. Верхняя ее граница условно проводится на высоте примерно 1000 км. По В. А. Соколову (1971), в составе близких к земной поверхности слоев сухого воздуха присутствуют (%):

Азот	78,084
Кислород	20,946
Аргон	0,934
Углекислый газ	0,033
Прочие компоненты	0,003

Прочие компоненты (примеси) включают (%):

Неон	0,00182
Гелий	0,00052

Криптон	0,00011
Ксенон	$0{,}87 \cdot 10^{-5}$
Водород	10^{-5}
Закись азота	10^{-6}
Озон	10^{-5}—10^{-6}
Окись углерода	10^{-5}—10^{-6}
Метан	10^{-5}—10^{-6}
Тяжелые углеводородные газы	10^{-6}—10^{-7}
Окись и двуокись азота	10^{-6}—10^{-8}

В верхних слоях атмосферы состав газов становится иным вследствие их дифференциации и химических изменений.

В соответствии с решением ассамблеи Международного союза по геодезии и геофизике 1951 г. в атмосфере Земли принято различать две части: гомосферу и гетеросферу; граница между ними нечеткая и проходит примерно на высоте около 100 км. Гомосфера характеризуется однородностью состава вследствие перемешивания воздушных масс, особенно интенсивного в ее нижней части (тропосфере); гетеросфера неоднородна. Для верхней части гомосферы и гетеросферы типичны процессы диссоциации и ионизации газов, идущие под влиянием жесткого электромагнитного и корпускулярного излучения Солнца. Внешняя граница гетеросферы постепенно переходит в межпланетный газ, плотность которого считается равной 10^3 пар ионов на 1 $см^3$. Примерно на высоте около 20 км в атмосфере располагается озоновый слой, предохраняющий Землю от губительных для всего живого ультрафиолетовых лучей Солнца. Для самой верхней части гетеросферы (ее называют экзосферой) характерна диссипация, т. е. ускользание в мировое пространство таких легких газов, как водород и гелий.

Подземная атмосфера имеет условную нижнюю границу на глубинах 60—100 км, где давление достигает таких огромных величин, что уже не приходится говорить о газообразном состоянии вещества. Состав и особенности газов подземной атмосферы неодинаковы в разных частях земной коры. В. А. Соколов (1971) выделяет:

1. Газы земной поверхности (почв и подпочв, болот, торфяников). Основные компоненты в почвах и подпочвах представлены CO_2, N_2, O_2, наиболее важные примеси — Ar (и другими благородными газами), CH_4, H_2. Преимущественно воздушными по происхождению (т. е. проникающими из воздуха) являются азот, кислород и благородные газы. Биохимическим путем образуются CO_2, CH_4 и H_2. Наибольшее значение среди биохимических газов имеет CO_2. Количество его в почвенном воздухе составляет 0,2—0,5%. Он возникает в результате процессов бактериального окисления органического вещества. Присутствие CH_4 и H_2 свидетельствует о том, что, несмотря на окислительную обстановку, в почве и подпочве идут и восстановительные бактериальные процессы. Однако интенсивность их невелика, в связи с чем содержание CH_4 и H_2 не превышает обычно 10^{-4}—10^{-3}%. В результате газообмена все газообразные вещества, формирующиеся в почве

и подпочве, попадают в атмосферу; CH_4 и H_2 при этом окисляются.

В болотах и торфяниках газообмен затруднен. Ограниченный доступ воздуха создает восстановительную обстановку, а микробиологическая деятельность вызывает формирование главным образом метана. Однако наряду с метаном присутствуют CO_2 и N_2; последний представляет собой остаток воздуха, кислород которого израсходован на окислительные процессы. Среди газов-примесей отмечены аммиак и сероводород биохимического происхождения, а также благородные газы, проникающие преимущественно из воздуха.

2. Газы осадочных пород. Они связаны с осадочной толщей, мощность которой изменяется в очень широких пределах — от 0,5 км в среднем на щитах до 10—15 км и более во впадинах (типа Прикаспийской и др.). В осадочной толще газы или образуют скопления (в районах нефтяных, газовых и каменноугольных месторождений), или рассеяны в породах. Для нефтяных месторождений характерны CH_4, тяжелые углеводородные газы (ТУ), N_2 и CO_2, а в качестве примесей — H_2S, H_2 и благородные газы; в газовых месторождениях набор такой же, но ТУ обычно присутствуют как примеси. Тот же видовой газовый состав типичен и для месторождений каменного угля, но среди основных газов следует назвать только метан, все прочие образуют примеси. Газы регионального (рассеянного) распространения представлены преимущественно CO_2 и CH_4, подчиненную роль играют N_2, ТУ, H_2, H_2S и благородные газы. Газообразование в осадочных породах является следствием биохимических, химических (метаморфических) и радиогенных процессов; имеет место также проникновение воздушных газов, в основном в верхние слои осадочных отложений.

Общее количество газа в осадочной толще оценивается В. А. Соколовым в $2{,}14 \cdot 10^{14}$ т, в том числе $0{,}97 \cdot 10^{14}$ т CH_4, $0{,}60 \cdot 10^{14}$ т CO_2 и $0{,}56 \cdot 10^{14}$ т N_2. На прочие газы приходится всего лишь около $0{,}01 \cdot 10^{14}$ т. Сопоставление количества газов, сосредоточенных в месторождениях нефти, газа, угля и рассеянных в породах, показывает, что основная масса газов присутствует в осадочных породах в рассеянном состоянии (растворена в воде и нефти, сорбирована породами).

3. Газы метаморфических и магматических пород. Это наименее изученная группа газов. О них судят или по газовыделениям на земную поверхность, или по включениям в закрытых порах и кристаллических решетках минералов.

Газовыделения на поверхность Земли связаны обычно с зонами тектонических нарушений. В составе газов присутствуют CO_2, N_2, H_2S и H_2; основным компонентом является CO_2, за ним по величине средней концентрации и частоте встречаемости следует N_2. Иногда в качестве примеси содержится метан, в отдельных случаях его выделяется сравнительно много.

Газ, окклюдированный минералами, т. е. заключенный в закрытых порах пород, состоит главным образом из CO_2 и N_2 с примесью CH_4 и H_2; в небольшом количестве обнаружены благородные газы, преимущественно Ar. В ряде случаев основным окклюдированным газом оказывается азот, а все прочие играют подчиненную роль. В экспериментальных условиях при нагревании магматических пород до температуры 700—1100° С были получены: CO_2, образующийся за счет разложения карбонатов и других составных частей магматических пород под воздействием высоких температур; H_2, возникающий при высокой температуре из воды; H_2S, SO_2, HCl, HF и пр. Азота в условиях эксперимента накапливается очень мало, в связи с чем происхождение его в газах магматических и метаморфических пород остается неясным. Кислые газы (типа HCl, HF и т. д.), полученные в опыте, в природной обстановке, по-видимому, не сохраняются, так как обладают большой химической активностью и вступают в реакции с породами.

4. Газы верхней мантии. Под таким названием известны вулканические газы, поступающие вместе с магмой из глубоких недр Земли. Состав газов, выделяющихся из жидких лавовых озер вулканов, наиболее близок к составу газов верхней мантии. Можно полагать, что температура этих газов близка к температуре магматических очагов. Однако высокие давления, существующие в мантии, не соответствуют давлениям при извержении вулканов, вследствие чего состояние и состав газов верхней мантии и вулканов не могут быть идентичными.

Изучение вулканизма Курило-Камчатской островной дуги показало, что примерно на глубинах 60—100 км возможно существование очагов жидкой магмы. Магма поднимается по глубинным разломам к земной поверхности, вместе с ней перемещаются и вещества, которые в условиях поверхности Земли становятся газообразными. Магма и газы через вулкан могут поступать постепенно и спокойно, иногда излияние магмы сопровождается мощным выбросом огромных количеств газа. Выделение газов наблюдается не только при извержении, но и во время всей поствулканической деятельности — из лавовых озер, из воды термальных источников и т. д.

Исследования свидетельствуют о том, что главными в составе вулканических газов являются пары воды (до 90—98%). Если исключить воду, то основными компонентами будут CO_2, H_2, SO_2, H_2S, HCl, HF, примесями — CO, N_2, NH_3, Ar, He и др. В горячих газовыделениях отмечены пары хлоридов — NaCl, $FeCl_3$, NH_4Cl и др. Состав вулканических газов зависит от температуры и неодинаков в разных вулканических областях. Так, например, в газах, выделяющихся из жидкой лавы вулканов Японии, преобладает H_2, вулкана Нирагонго — CO_2, Этны — SO_2 и CO_2 и т. д.

На рис. 27 видно, что по мере снижения температуры от 1000—1200 до 100° С и далее резко увеличивается относительное коли-

чество CO_2, а содержание прочих газов падает. Возрастание роли CO_2 с уменьшением температуры объясняется, по-видимому, тем, что чем ниже температура, тем более длинный путь проходит газ, выделяющийся из магмы. Такие сильно агрессивные газы, как HCl, HF, SO_2, вступают при этом в реакции, в связи с чем концентрация оставшегося в газе CO_2 относительно повышается; возможно и дополнительное его образование за счет воздействия кислот (HCl, HF и т. д.) на карбонатные породы. Уменьшение количества водорода также объясняется высокой его активностью — способностью вступать в восстановительные реакции. Общим для всех вулканических районов является явное преобладание в низкотемпературных газах CO_2 при малом содержании H_2, SO_2 и др.

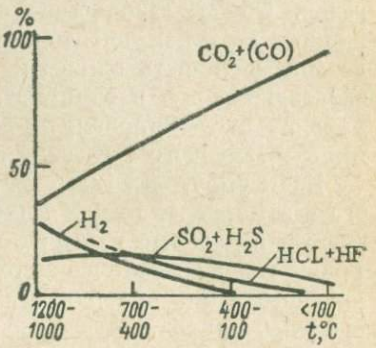


Рис. 27. Изменение состава вулканических газов в зависимости от температуры (Соколов, 1971).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что природные газы Земли (надземной и подземной ее атмосфер) не имеют большого видового разнообразия.

По распространенности газы могут быть условно разделены на три группы: а) весьма распространенные, образующие крупные скопления, — N_2, O_2, CO_2 и CH_4; б) менее распространенные, из которых лишь отдельные дают иногда небольшие скопления, — H_2, H_2S, He, Ar, ТУ; в) локально распространенные, образующие скопления только в момент формирования, — NH_3, SO_2, HCl, HF и др. Ниже рассматриваются газы двух первых групп, поскольку в равновесии газ — вода им принадлежит главная роль. Газы третьей группы вследствие высокой агрессивности быстро вступают в реакции с породами окружающей среды и утрачивают значение как газообразные компоненты.

§ 2. Природная вода — газовый раствор

Известно, что всякий газ растворяется в той жидкости, с которой он соприкасается. Растворимость газа в воде характеризуется величиной коэффициента растворимости, показывающего, сколько объемов газа растворяется в одном объеме раствора при данной температуре. Согласно закону Генри количество газа, растворяющееся в жидкости при постоянной температуре, прямо пропорционально давлению этого газа над жидкостью. Другими словами:

$$q = Kp^*, \qquad (32)$$

* При высоких давлениях и для хорошо растворимых газов наблюдается отклонение от закона Генри.

где q — количество газа в единице объема раствора, мл/л; p — давление, ат; K — коэффициент пропорциональности, выражающий растворимость газа при данной температуре и атмосферном давлении, мг-л/ат. Если над водой находится смесь нескольких газов, то каждый из них растворяется не под влиянием общего давления смеси, а в зависимости от парциального давления каждого газа.

Для количественной характеристики газовых растворов природных вод пользуются величинами газонасыщенности и упругости газов. Общая газонасыщенность выражается суммарным содержанием всех компонентов растворенного газа в 1 л (1 см³) воды, газонасыщенность одного какого-либо газа равна соответственно его содержанию в единице объема воды. Общая упругость газа находится суммированием упругостей каждого компонента газа, присутствующего в газовой смеси.

Если упругость газа, растворенного в воде, больше упругости его в атмосфере, то при выходе воды на поверхность Земли образуются отдельные пузырьки газа, которые выделяются из воды. Такой газ называется спонтанным *. Количество газа (V), выделяющегося на поверхности раздела вода — воздух в единицу времени, равно

$$V = K(p_1 - p_2), \tag{33}$$

где p_1 и p_2 — упругости данного газа соответственно в воде и воздухе, ат. Отношение дебита спонтанного газа к дебиту воды носит название газового фактора.

Спонтанными обычно являются газы биохимического, метаморфического и радиогенного происхождения. Образуясь в недрах, эти газы, как правило, растворены в жидкости (воде или нефти) вследствие большого гидростатического или геостатического давления на глубине. По мере подъема жидкости к поверхности Земли и снижения давления газы постепенно переходят из растворенного состояния в свободное и выделяются из жидкости. Газ может выделиться и на какой-то глубине, в связи с чем в недрах возникнет скопление свободного газа (занимающего поры горных пород, в которых нет ни воды, ни нефти). Такие скопления обычно дают горючие газы — метан и его гомологи. Они выделяются из жидкости в том случае, если упругость их превышает величину гидростатического давления на данной глубине. В соответствующих структурах — ловушках свободные газы занимают самое высокое гипсометрическое положение, ниже находится нефть, затем вода.

В особых условиях спонтанными являются воздушные по происхождению газы, т. е. близ поверхности Земли из воды могут выделяться пузырьки азота и кислорода в соотношениях, отвечающих растворенному воздуху. Условия, при которых упругость

* От французского слова spontané, что означает «самопроизвольный».

этих газов в воде оказывается выше, чем в атмосфере, нередко создаются в подземных водах конусов выноса межгорных впадин аридных областей. Напорные воды периферических частей конусов выноса, разгружаясь на поверхность Земли, образуют источники, которые называют «кипуны», или «кайнары», поскольку вода их как бы кипит от интенсивно выделяющегося спонтанного газа — воздуха. Причина выделения газа — увеличение температуры и минерализации воды от областей питания в горах к периферии конуса выноса в межгорной впадине, в связи с чем падает растворимость газа; кроме того, при разгрузке напорных вод снижается гидростатическое давление, благодаря чему часть газа из растворенного переходит в спонтанное состояние.

Растворимость газа (при атмосферном давлении) зависит от природы газа, температуры и минерализации воды; с увеличением двух последних параметров она уменьшается. Величина растворимости некоторых газов в дистиллированной воде при температуре 20° С выражается следующими числами (мл/л): H_2S — 2588,0; CO_2 — 878,0; CH_4 — 33,1; C_2H_4 — 47,2; O_2 — 31,0; H_2 — 18,2; N_2 — 15,5; Ar — 33,6; He — 8,8. Приведенные данные показывают, что с учетом растворимости газы можно разделить на две группы: 1) плохо растворимые (CH_4, C_2H_4, O_2, H_2, N_2, Ar и He); 2) хорошо растворимые (H_2S и CO_2).

Газы, плохо растворимые в воде. Эти газы находятся в природных водах в молекулярно-дисперсном состоянии и не вступают с водой в химическое взаимодействие. Молекулы их неполярны, что и определяет их низкую растворимость. К ним относятся метан и его гомологи, азот, кислород, водород и благородные газы.

Метан — горючий газ без цвета и запаха, гораздо легче воздуха, обладает большой теплотворной способностью. Является основным компонентом природных горючих газов, всегда имеется в газах нефтяных месторождений и угольных залежей. В чистом виде метан иногда присутствует в болотах, образуясь при гниении болотной растительности. Метан принадлежит к газам биохимического происхождения; на сравнительно больших глубинах он возникает термокаталитическим путем. В земной коре метан дает газовые скопления и находится в растворенном состоянии в воде и нефти.

Этан, пропан и бутан (гомологи метана) — горючие газы, тяжелее воздуха, самостоятельных скоплений не образуют. Являются спутниками метана в газах нефтяных месторождений, где содержание их может достигать 20—25% («жирные» газы). Метан и его гомологи (при совместном присутствии) служат поисковыми показателями на нефть.

Большой интерес представляет изотопный состав углерода метана и его гомологов, поскольку изотопия позволяет судить о процессах, связанных с поведением соединений углерода в различных оболочках Земли.

Углерод имеет шесть изотопов: C^{12} и C^{13} являются стабильными, остальные радиоактивны, среди них только C^{14} характеризуется периодом полураспада в 5568 лет, прочие (C^{10}, C^{11}, C^{15}) относятся к весьма короткоживущим. Среднее содержание стабильных изотопов составляет: C^{12} — 98,892%; C^{13} — 1,108%; отношение C^{12}/C^{13} равно 89,25.

Результаты анализа изотопного состава углерода в том или ином соединении даются обычно в величинах δC^{13}. Эта величина показывает разницу (в процентах) между изотопным составом исследуемого образца и стандарта. За стандарт принимается отношение C^{13}/C^{12} в карбонате кальция окаменелости Belemnitella americana из формации Южная Каролина. Углерод стандарта имеет абсолютное значение отношения $C^{13}/C^{12} = 1123{,}72 \times \times 10^{-5}$, которое принимается за нуль; δC^{13} со знаком плюс соответствует обогащению, а со знаком минус — обеднению изотопом C^{13} образца по сравнению со стандартом.

Данные (пока еще весьма немногочисленные) свидетельствуют о том, что углерод метана магматических пород и горячих источников районов развития вулканизма (Новая Зеландия) характеризуется величиной δC^{13}, равной (—)2,60—2,73. В то же время значения δC^{13} метана газовых и нефтегазовых залежей более низкие и колеблются в интервале (—)2,92—5,76, а в метане болотного газа составляют (—)5—8. Предположительно такое различие связывают с ролью живого вещества в поведении разных изотопов углерода. Известно, что живые организмы способны наиболее интенсивно усваивать легкий изотоп углерода — C^{12}. Следовательно, биохимический метан (газовых и нефтяных залежей, болотного газа) должен быть обогащен изотопом углерода C^{12}, и поэтому в таком метане отношение C^{13}/C^{12} оказывается весьма низким. В то же время метан магматических пород, имеющий химическое (термокаталитическое) происхождение, обеднен изотопом C^{12}, благодаря чему отношение C^{13}/C^{12} в нем повышено (Соколов, 1971).

Растворенные метан и тяжелые углеводородные газы (ТУ) для поверхностных вод не характерны. Поскольку парциальное давление их в атмосфере близко к нулю, длительное присутствие этих газов в поверхностных водах невозможно. Выделяясь в атмосферу, они окисляются кислородом. В подземных водах глубоких водоносных горизонтов содержание их может достигать значительных величин (десятков миллиграммов на 1 л), особенно в районах нефтяных и газовых месторождений. Метан и ТУ являются показателями восстановительных условий природных вод.

А з о т — газ без цвета и запаха, немного легче воздуха, является основным элементом надземной атмосферы. Химически он мало активен, плохо растворяется в воде (и нефти), поэтому встречается в земной коре на самых различных глубинах и иногда может даже преобладать в свободных газовых скоплениях. Проникает азот в земную кору из воздуха, образуется биохими-

ческим путем, а также в процессе термометаморфизма. Несмотря на малую химическую активность, азот — важный компонент, поскольку он необходим для растений и животных. В циклических процессах, связанных с живым веществом, участвуют N_2, NO_2^-, NO_3^- и NH_4^+. Часть азота уходит из цикла, образуя устойчивые органические соединения, захороняющиеся в осадочных породах.

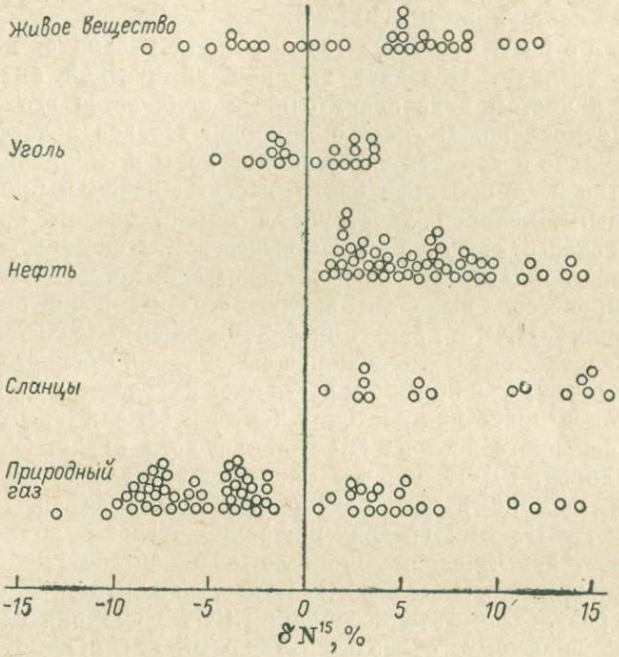


Рис. 28. Изотопный состав азота (Соколов, 1971).

Убыль азота, по-видимому, восполняется из верхней мантии преимущественно через вулканы и зоны тектонических нарушений.

Азот характеризуется наличием двух стабильных изотопов: N^{14} и N^{15}. Основное значение имеет N^{14}. Установлено, что при миграции азота происходит дифференциация его изотопов. Величина δN^{15} по сравнению с отношением N^{15}/N^{14} воздуха, принятого за стандарт, изменяется в большом диапазоне (рис. 28). Из рисунка видно, что для живого вещества и нефти типичны преимущественно положительные повышенные значения величины δN^{15}, для природного газа — главным образом низкие, отрицательные величины, хотя в отдельных случаях и в природном газе δN^{15} достигает сравнительно больших чисел. Такие данные позволяют считать, что одна часть азота в газах земной коры образуется в результате разложения органических азотистых соединений, другая — проникает из глубины и связана с процессами

метаморфизма. Содержание азота воздушного происхождения в газовых скоплениях колеблется в широких пределах.

В растворенном состоянии азот присутствует во всех природных водах. Вследствие химической инертности и трудности биологического усвоения свободного азота он находится как в поверхностных, так и в подземных водах в количествах, отвечающих величине его растворимости при данных условиях. Содержание его в среднем составляет 10—16 мг/л.

Кислород — также газ без цвета и запаха, но немного тяжелее воздуха. Обладает высокой химической активностью, поэтому в чистом виде значительные количества его находятся лишь в атмосфере. В составе природных газов литосферы приурочен только к верхней части земной коры и скоплений не дает. Образуется в земной коре биохимическим путем и проникает из атмосферы. Кислород участвует в биологическом круговороте атомов, который связан с живым веществом. Как известно, жизнедеятельность растительных и животных организмов характеризуется процессом дыхания, заключающимся в поглощении O_2 и выделении CO_2. Этот процесс противоположен фотосинтезу, при котором поглощается CO_2, а кислород выделяется. Поскольку доминирует фотосинтез, в конечном итоге идет накопление O_2 в воздухе.

Кислород имеет ряд изотопов (см. гл. II, §3), среди которых помимо основного изотопа O^{16} главную роль играет O^{18} — тяжелый кислород. Выявлено, что кислород воздуха более обогащен тяжелым изотопом, чем кислород, выделяющийся при фотосинтезе. А. П. Виноградов предположительно объясняет это преимущественным связыванием легкого изотопа кислорода при окислении органического вещества и дыхании организмов. Одновременно в результате фотодиссоциации CO_2 в верхних слоях атмосферы, по-видимому, образуется тяжелый кислород. Совокупное воздействие обоих процессов вызывает общее утяжеление кислорода воздуха.

Биологический круговорот химических элементов, в котором участвует кислород, протекает таким образом, что определенная часть O_2 выходит из цикла и постепенно накапливается в составе различных минералов осадочных горных пород. Восполняется кислород за счет мантии, откуда он поступает главным образом в виде воды, CO_2, CO, SO_2 и пр.

Весьма большое значение имеет растворенный кислород природных вод, поскольку его присутствие определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. Количество кислорода изменяется от 0 до 14—16 мг/л. Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда наблюдается даже перенасыщение этим газом и концентрация его достигает 40—50 мг/л. Перенасыщение обязано в основном процессам фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды. В подземных водах содержание растворенного кислорода в целом ниже, чем в поверхностных.

Кислороду в верхних слоях земной коры принадлежит очень важная роль, поскольку он является потенциалзадающим компонентом, определяющим окислительную обстановку среды. С глубиной содержание его резко уменьшается, так как он затрачивается на окислительные процессы.

Водород — газ без цвета и запаха, горючий, в 14,5 раза легче воздуха. Это газ преимущественно метаморфического происхождения. В земной коре процессы образования водорода являются, как правило, результатом воздействия воды на горные породы. Так, например, реакция между водой и закисью железа при высоких температурах ведет к формированию окислов железа и свободного водорода. Вода разлагается также с выделением водорода под влиянием α-частиц (радиолиз воды). Большая часть свободного водорода в недрах затрачивается на восстановительные процессы, некоторое количество вследствие миграции по разломам попадает в воздух, где окисляется до воды. Таким образом, в газах земной коры и в воздухе водороду принадлежит сравнительно небольшая роль. Мало его и в составе растворенных газов природных вод, поскольку он легко вступает в различные химические реакции. Присутствие водорода в растворенных газах свидетельствует о восстановительных условиях природных вод.

Благородные газы не имеют ни цвета, ни запаха. Среди них различают тяжелые: аргон, криптон и ксенон — и легкие газы: гелий и неон. Поскольку благородные газы химически инертны, то они присутствуют в атмосфере, горных породах и водах только в атомарном состоянии.

Криптон, ксенон и неон пользуются на Земле крайне низкой распространенностью. Полагают, что они образуются преимущественно радиогенным путем (при делении ядер тяжелых атомов). Наибольшее значение имеют гелий и аргон.

Гелий характеризуется наличием двух стабильных изотопов: He^4 и He^3. Первый (He^4) возникает непосредственно при радиоактивном распаде урана и тория, He^3 — в ходе ядерных реакций при взаимодействии продуктов радиоактивного распада урана и тория с некоторыми легкими элементами. Основная масса гелия является изотопом He^4. Гелий очень широко используется в народном хозяйстве * и имеет большое геохимическое значение, в связи с чем он тщательно изучается.

Исходя из содержания радиоактивных элементов в горных породах, А. П. Виноградов установил, что в них за 4,5 млрд. лет

---

* Гелий применяется для выплавки высококачественных металлов; гелием заполняют пространство между линзами в оптических приборах; в атомных реакторах он употребляется в качестве теплопередающей среды; некоторые полупроводники выращиваются в гелиевой среде; в медицине гелий используют для лечения сердечно-сосудистых заболеваний; атмосфера гелия — превосходная среда для консервирования продуктов; широко применяется он при кессонных работах. С помощью гелия возможно создание кибернетических машин с большой программной емкостью.

существования Земли должно было накопиться $3{,}1 \cdot 10^{13}$ т гелия. В результате дегазации мантии в атмосферу должно было попасть по аналогии с другими газами около 10% всего образовавшегося гелия, т. е. $3 \cdot 10^{12}$ т. Между тем в современной атмосфере содержится лишь $3{,}6 \cdot 10^{9}$ т гелия, т. е. примерно в тысячу раз меньше. Это свидетельствует о диссипации гелия из земной атмосферы в космическое пространство.

Гелий имеет две формы миграции (Якуцени, 1963): а) внутрикристаллическую, когда гелий весьма легко высвобождается из кристаллических решеток содержащих его минералов вследствие малого удельного веса газа и его полной химической инертности; б) миграцию с природной водой (нефтью) или другими природными газами.

Накапливается гелий на участках повышенной радиоактивности пород или в районах обычной радиоактивности, но при условии длительного пребывания залежей газа в недрах. Концентрация гелия в подземном флюиде, очевидно, прямо пропорциональна времени нахождения газа на глубине, поскольку радиоактивный распад идет строго закономерно во времени. В связи с этим можно ожидать обогащения гелием наиболее древних пород. Однако это не совсем так, поскольку уран неравномерно распределен в земной коре не только по площади, но и по разрезу. В. П. Якуцени указывает на четыре основные эпохи, к которым приурочена повышенная гелиеносность: верхний протерозой, пермь — карбон, верхняя юра и верхний мел — палеоген.

В природных подземных газах и водах гелий присутствует всегда, но, как правило, в незначительных количествах. Самостоятельных подземных гелиевых атмосфер не существует. Это объясняется исключительно медленным образованием его в земной коре и выделением из минералов, в которых постоянно присутствуют и другие газы в гораздо больших количествах. Однако в некоторых газовых струях содержание гелия достигает десятых долей и даже 10—15%. Такие струи рассматриваются как гелиевые месторождения.

Месторождения гелия образуются: 1) в породах, обогащенных урановыми и ториевыми минералами; 2) в породах, нарушенных разломами, по которым обогащенные гелием флюиды могут поступать из глубины — в соответствующих структурах при этом формируются залежи гелиеносных газов, содержание Не в них может быть очень большим, но запасы таких газов обычно невелики; 3) во флюидах, которые могут обогащаться гелием при подземном микробиологическом окислении углеводородных залежей (теряя углеводороды, залежь становится относительно более богатой инертными газами, в том числе гелием); 4) во флюидах районов молодого вулканизма, где процесс относительного обогащения углеводородных газов гелием происходит за счет термического разложения углеводородных газов.

Во всех случаях образования повышенных содержаний гелия для его сохранения необходима соответствующая гидродинамическая обстановка — условия хорошей закрытости недр, так как основное в геохимической истории гелия (из-за его инертности, малых размера и массы атома) — это существование регионального потока гелия, направленного вверх к атмосфере, а из нее в космос. Чем более закрыты недра, тем при прочих равных условиях должно быть более высоким содержание гелия.

По А. Н. Воронову, самые высокие концентрации гелия в газах фиксируются на древних платформах, где «фон» составляет 0,05—0,1%; на молодых платформах «фон» снижается до 0,01—0,025%.

Очень интересна величина отношения He^3/He^4. А. Н. Воронов отмечает, что этот коэффициент наиболее высок для природных газов древних платформ и составляет в среднем $4{,}6 \cdot 10^{-7}$; для молодых платформ он уменьшается до значений $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ и самым низким оказывается в районах альпийской и современной складчатости, где средние его величины не более $0{,}1 \cdot 10^{-7}$. Исследования И. Н. Толстихина и др. показали, что очень высоких значений ($n \cdot 10^{-4}$) достигает соотношение изотопов гелия в некоторых метеоритах и лунной пыли, а на Земле — в газах термальных источников Курило-Камчатской вулканической области ($n \times \times 10^{-5}$). На этом основании высказано предположение о наличии на Земле «первичного» гелия, захваченного ею в период образования и сохранившегося, по-видимому, в мантии до настоящего времени. В таком случае высокие величины коэффициента He^3/He^4 в природных газах и водах отдельных районов Земли могут трактоваться как результат участия при формировании их состава «мантийных компонентов».

Содержание гелия в поверхностных водах очень низкое вследствие чрезвычайно малой его упругости в атмосфере. В подземных водах концентрация гелия изменяется в широких пределах — от 0,00004 до 23 мл/л. По В. П. Якуцени, на палеозойских платформах, где водовмещающими служат древние отложения, наиболее распространенная средняя величина гелиеносности составляет 0,64 мл/л; на более молодых платформах, в мезозойских отложениях, она уменьшается до 0,24 мл/л. В целом установлено возрастание гелиенасыщенности подземных вод с глубиной, что свидетельствует о зависимости этого параметра от возраста пород (фактор времени) и степени гидрогеологической закрытости недр. Фоновая гелиенасыщенность в зоне активного водообмена обычно весьма низкая независимо от возраста пород.

Аргон имеет три изотопа, количество которых соответственно равно (Щербина, 1972): Ar^{40} — 99,6%, Ar^{36} — 0,337%, Ar^{38} — 0,063%.

В настоящее время установлено, что преобладающий изотоп Ar^{40} в подавляющем количестве (а возможно, и весь) является радиогенным. Он образуется при радиоактивном распаде изотопа K^{40}. Калий принадлежит к числу очень широко распространенных

элементов (его кларк около 2,35%), но количество радиогенного калия невелико и составляет всего 0,0119% от общей суммы калия. Период полураспада K^{40} равен $1{,}3 \cdot 10^9$ лет. Несмотря на большую продолжительность жизни и сравнительно малую распространенность K^{40}, аргон хотя и чрезвычайно медленно, но все время накапливается в литосфере.

В отличие от гелия атомы аргона значительно лучше удерживаются в решетках образующих их минералов. Объясняется это многими причинами; одна из наиболее важных заключается в слабой способности к диффузии крупного и тяжелого атома аргона. Но все же какая-то часть аргона покидает минералы, особенно активно — калиевые полевые шпаты, где в среднем потери аргона составляют до 35% от образующегося его количества.

Освобождаясь от горных пород, аргон переходит в атмосферу. Главное «хранилище» аргона — надземная атмосфера, где его содержится $66 \cdot 10^{13}$ т и откуда его добывают как попутный продукт при разделении воздуха на кислород и азот. Атмосфера является практически неисчерпаемым источником аргона: весь аргон рано или поздно возвращается в атмосферу, поскольку при использовании * он не претерпевает никаких физических или химических изменений. Воздушный аргон в подавляющей массе состоит из Ar^{40}. Отношение Ar^{40}/Ar^{36} в воздухе равно ~296.

Аргон растворяется в воде лучше, чем гелий, но все же растворимость его невелика. Сравнительно высокая концентрация аргона характерна для поверхностных вод; в соответствии с величиной упругости в атмосфере, равной 0,00934 ат (945,3755 Па), содержание его в поверхностных водах в среднем составляет 0,25—0,3 мл/л.

В подземных водах аргон имеет двоякое происхождение: проникает вместе с воздухом ($Ar_в$) и образуется радиогенным путем ($Ar_р$). Концентрация суммарного аргона в подземных водах изменяется в широких пределах — от 0,005 до 35 мл/л, наиболее часто колеблется от 1 до 5 мл/л. С глубиной количество аргона практически остается постоянным, что в свое время позволило В. П. Савченко говорить об атмосферном генезисе всего аргона в литосфере. В настоящее время установлено, что доля радиогенного аргона в общем его содержании в недрах может составлять 50% и более (Якуцени, 1968).

Повышенные аномальные концентрации аргона в земной коре формируются на участках локального увеличения содержания радиоактивного калия или связаны с метаморфизмом и другими процессами, способствующими высвобождению аргона из минералов. Пониженные аномальные концентрации аргона являются

---

* Аргон, как самый доступный и относительно дешевый инертный газ, широко применяется в электровакуумной технике, при металлообработке, дуговой электросварке, выращивании ряда монокристаллов; в твердом виде аргон предполагается использовать как материал для лазеров, работающих в ультрафиолетовом диапазоне, и т. д.

результатом наличия безаргоновых разбавителей, например углекислоты термокаталитического происхождения, и биохимических газов.

Газы, хорошо растворимые в воде. Эти газы образуют с водой химические соединения. К ним относятся углекислый газ и сероводород.

Углекислый газ бесцветен, обладает весьма слабым запахом, в 1,5 раза тяжелее воздуха. Образуется биохимическим или химическим путем (близ поверхности Земли или преимущественно на больших глубинах за счет процессов метаморфизма); может проникать при определенных условиях в земную кору из воздуха. В земной коре собственных газовых скоплений не формирует, так как вследствие высокой растворимости находится преимущественно в растворенном состоянии в воде (или нефти).

Изучение изотопного состава углерода углекислого газа показывает, что его поведение аналогично таковому в метане и его гомологах. Установлено, что при фотосинтезе углерод живых организмов обогащается легким изотопом C^{12}. Благодаря этому углерод CO_2 биогенного происхождения (почвенного CO_2) имеет сравнительно низкую величину δC^{13}, составляющую (—)2,34—2,65. В то же время углерод углекислого газа термальных источников (Новая Зеландия), формирующийся в условиях термометаморфизма, относительно беден изотопом C^{12}, вследствие чего δC^{13} оказывается повышенной и достигает (—)0,3—0,91.

А. П. Виноградовым выявлена общая тенденция обогащения углерода тяжелым его изотопом C^{13} по мере окисления. Составлен ряд $CH_4 \rightarrow C \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$, в котором количество C^{13} растет слева направо, в связи с чем больше всего тяжелого изотопа содержится в углероде карбонатных пород, меньше всего — в метане. Причины проявления такой закономерности пока не установлены. Возможно, главная роль в этом процессе принадлежит живому веществу, осуществляющему дифференциацию углерода по изотопному составу.

Растворяясь в воде, CO_2 образует слабую угольную кислоту. Реакция взаимодействия CO_2 с водой идет по схеме

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Угольная кислота имеет две ступени диссоциации:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}.$$

Из последнего равенства видно, что количество CO_2, химически связанного с водой, находится в определенных взаимоотношениях с числом ионов HCO_3^- и CO_3^{2-}, присутствующих в воде. Удаление CO_2 и подкисление раствора будут сдвигать равновесие влево, тогда как связывание ионов водорода добавлением щелочи сдвинет равновесие вправо, в сторону возникновения ионов HCO_3^- и CO_3^{2-}. Таким образом, совместное существование в воде отдельных форм

углекислых соединений определяется концентрацией водородных ионов, т. е. величиной pH (табл. 29).

Из таблицы следует, что свободный CO_2 практически присутствует в заметном количестве в воде лишь при кислой ее реакции (pH < 7), CO_3^{2-} — при ярко выраженной щелочной реакции воды (pH > 10), в интервале значений pH от 7 до 10 главную роль играет HCO_3^-.

Таблица 29

Зависимость соотношения форм угольной кислоты от pH воды без учета активностей (% молей) (Алекин, 1970)

Форма	pH			
	4	6	8	10
$H_2CO_3 + CO_2$	99,7	71,5	2,4	—
HCO_3^-	0,3	28,5	97,2	70,4
CO_3^{2-}	—	—	0,4	29,6

Реакция диссоциации угольной кислоты свидетельствует о том, что всегда какое-то количество растворенного в воде CO_2 находится в равновесии с карбонатами, поддерживая их в растворенном состоянии. Однако количество CO_2 в водах может быть много бóльшим, чем это нужно для равновесия с карбонатами. Присутствующий сверх равновесного CO_2 носит название агрессивного. Таким образом, суммарное количество свободного CO_2 составляется из равновесного и агрессивного.

Агрессивный CO_2 способен переводить в раствор из горных пород различные карбонатные соединения. Поэтому в естественных условиях если свободный CO_2 содержится в избытке при данной температуре, то он растворяет горные породы. Если же растворимых пород на пути нет, то при выходе воды на поверхность CO_2 стремится уйти в атмосферу, так как упругость его в атмосфере весьма мала.

В природных водах содержание CO_2 колеблется в широких пределах — от единиц до сотен и тысяч миллиграммов на 1 л. Наиболее богаты CO_2 подземные воды, среди них — воды некоторых минеральных источников, в которых присутствует до 2—3 г/л CO_2. Меньше всего CO_2 содержится в поверхностных водах из-за постоянного выравнивания его концентрации с атмосферой.

Сероводород — горючий газ, с неприятным специфическим запахом, тяжелее воздуха. Очень ядовит, примесь его к воздуху в количестве долей процента опасна для человека. Сероводород является одним из продуктов распада белковых веществ, содержащих серу, и поэтому он часто наблюдается в придонных слоях водоемов при гниении различных органических

остатков. Кроме того, сероводород образуется из сульфатов при восстановлении их в анаэробных условиях (с участием микроорганизмов), и, наконец, большие количества H_2S выделяются при вулканических извержениях, т. е. он формируется и термокаталитическим путем. Сероводород не дает самостоятельных газовых скоплений главным образом в связи с тем, что у него очень высокая растворимость в воде (и нефти).

Сера имеет два стабильных изотопа: S^{32} и S^{34}, причем первый наиболее распространен. А. П. Виноградовым установлено, что сера верхней мантии и метеоритов аналогична по изотопному составу и что отношение S^{32}/S^{34} в этих объектах равно 22,22. Такое число принято за международный стандарт. По сравнению с ним сера H_2S биохимического происхождения характеризуется обогащенностью S^{32}; так как бактерии легче восстанавливают (потребляют) более легкий изотоп серы по сравнению с более тяжелым, происходит увеличение отношения S^{32}/S^{34}. Стандарту это отношение примерно соответствует в сероводороде глубинного происхождения.

Сероводороду принадлежит большая гидрогеохимическая роль в разрезе земной коры. Являясь потенциалзадающим компонентом, он обусловливает восстановительную обстановку среды. По отношению к кислороду это газ-антагонист. Их сосуществование имеет место только при очень низких содержаниях того и другого. Кислород относится к числу газов атмосферы и самой верхней части земной коры. Вниз по разрезу его количество резко падает, и тогда становится возможным появление и накопление сероводорода.

Сероводород образует в водном растворе слабую сероводородную кислоту. Диссоциация H_2S идет по двум ступеням:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}.$$

Соотношение форм H_2S в воде определяется величиной pH. Как показывает табл. 30, в кислой среде присутствует преимущественно H_2S, в слабощелочной и щелочной — HS^-. Ион S^{2-} появляется лишь при pH >10.

Таблица 30

Зависимость соотношения форм сероводородной кислоты от pH воды (% молей) (Алекин, 1970)

Форма	pH			
	4	6	8	10
H_2S	99,8	78,3	7,3	0,09
HS^-	0,2	21,7	92,7	99,01

Парциальное давление сероводорода в воздухе равно нулю, поэтому для поверхностных вод он не характерен, поскольку

уходит в атмосферу, где легко окисляется кислородом. Иногда он наблюдается лишь в природных слоях отдельных водоемов, в которых затруднена аэрация. Наоборот, в подземных водах сероводород пользуется довольно широким распространением. Содержание его колеблется от долей и единиц до нескольких тысяч миллиграммов на 1 л. Самые высокие количества установлены в водах нефтяных месторождений и в районах развития молодого вулканизма (до 2—3 г/л).

§ 3. Некоторые соотношения (коэффициенты) природных газов и гидрогеохимические интерпретации

Для решения ряда гидрогеохимических и гидрогеологических задач наиболее часто используют два коэффициента: $Ar/N_2 \cdot 100\%$ и He/Ar. В обоих случаях аргон рассматривается как «геохимический репер». Такое представление было введено В. П. Савченко, полагавшим, что аргон в земных недрах имеет воздушное происхождение и что его концентрация отвечает тому количеству аргона, которое растворилось в воде в поверхностных условиях.

Коэффициент $Ar/N_2 \cdot 100\%$ позволяет судить о происхождении азота в изучаемой газовой смеси — воздушном или глубинном (биохимическом или термокаталитическом). Эталонами являются отношения $Ar/N_2 \cdot 100\%$ в воздухе, равное 1,18%, и в воздухе, растворенном в воде, — 2,52%. Если азот и аргон в газовой смеси имеют воздушное происхождение, то справедливы выражения

$$\sigma = \frac{Ar}{N_2} \cdot \frac{100}{1{,}18} = 1 \text{ (свободный газ);} \qquad (34)$$

$$\sigma = \frac{Ar}{N_2} \cdot \frac{100}{2{,}52} = 1 \text{ (растворенный газ).} \qquad (35)$$

Другими словами, если азот и аргон в изучаемой газовой смеси воздушного происхождения, то аргон-азотный коэффициент в этой смеси должен быть равен 1,18% (или 2,52%), т. е. соответствовать воздушному.

Поскольку было установлено, что аргон в земной коре накапливается еще и радиогенным путем, для вычисления аргон-азотного коэффициента надлежит сначала исключить радиогенный аргон из состава газовой смеси. Для этой цели используют соотношение изотопов аргона в воздухе, равное $Ar^{40}/Ar^{36} \sim 296$, и данные изотопного анализа аргона в газовой смеси. Решают пропорцию вида

296—100% Ar воздушного происхождения,

$a - x_1$,

где a — соотношение Ar^{40}/Ar^{36} в газовой смеси; x_1 — количество Ar (%) воздушного происхождения в этой же смеси. Если после удаления радиогенного аргона величина σ в газовой смеси окажется меньше единицы, то это свидетельствует о присутствии в газе азота глубинного (биохимического и термокаталитического) происхождения. Количество воздушного (а следовательно, и глубинного) азота можно найти путем решения пропорции

1,18 (2,52) — 100% N_2 воздушного происхождения,

b — x_2,

где b — соотношение $Ar/N_2 \cdot 100\%$ в газовой смеси (после удаления из нее радиогенного аргона); x_2 — количество N_2 (%) воздушного происхождения в этой же смеси. Вычитая из общего содержания N_2 величину x_2, находят количество азота глубинного происхождения.

Исследования В. В. Тихомирова (1974) показали, что воздушный азот поступает в недра, далеко не всегда сохраняя отношение $Ar/N_2 \cdot 100\%$, свойственное атмосфере. В связи с этим количественное решение задачи нахождения по аргон-азотному коэффициенту содержания воздушного азота в газовой смеси теряет смысл. Как отмечает В. В. Тихомиров, рассматриваемым коэффициентом можно пользоваться только качественно, поскольку в общем существует зависимость, свидетельствующая о том, что там, где много воздушного аргона, присутствует и воздушный азот.

Довольно широко при гидрогеологических и гидрогеохимических исследованиях используется гелий-аргоновый коэффициент (He/Ar), позволяющий судить о степени гидрогеологической закрытости недр и определять возраст флюида.

Выше было указано, что условия хорошей гидрогеологической закрытости недр и увеличение глубины способствуют обогащению газов гелием. Поскольку аргон при этом изменяется очень мало, гелий-аргоновый коэффициент растет. М. С. Гуревич на материалах по Западной Сибири, Волго-Уральской нефтеносной области и Фергане показал, что в зависимости от интенсивности водообмена величина He/Ar меняется следующим образом: зона свободного водообмена — $<0{,}1$, зона затрудненного водообмена — 0,1—3, зона весьма затрудненного водообмена — >3.

В. П. Якуцени отмечает, что приведенные М. С. Гуревич цифровые данные в общем верны для разреза палеозойских отложений; для мезозоя они завышены. Для мезозоя она дает такие значения He/Ar: зона свободного водообмена — $<0{,}05$, зона затрудненного водообмена — 0,05—0,1, зона весьма затрудненного водообмена — $>0{,}1$. По В. П. Якуцени, гелий-аргоновый коэффициент как показатель степени гидрогеологической закрытости недр не применим в следующих случаях:

1. Для толщ третичного возраста в областях мощного современного осадконакопления. В данных толщах основным источником гелия, аргона и других инертных газов являются инертные газы атмосферы, захороненные вместе с осадками (а не процессы радиоактивного распада). В связи с этим даже в структурах, гидрогеологически очень хорошо закрытых, гелий-аргоновый коэффициент обычно не превышает тысячных долей единицы.

2. В районах развития галогенных толщ. Здесь вследствие очень низкой радиоактивности пород гелий-аргоновый коэффициент также нередко сильно занижен независимо от степени гидрогеологической закрытости структуры и составляет сотые и тысячные доли единицы.

3. В районах, где в разрезе присутствуют породы, обладающие повышенной рассеянной радиоактивностью, и особенно при неглубоком залегании пород фундамента гранитного состава, обеспечивающих высокую плотность потока гелия. В связи с этим коэффициент He/Ar получается завышенным и, как правило, не соответствует степени гидрогеологической закрытости структуры.

4. При наличии вертикальной миграции глубинных флюидов и их внедрения в вышележащие водоносные горизонты. В последних значения He/Ar могут оказаться очень высокими, не соответствующими их гидрогеологической закрытости.

Таким образом, использовать гелий-аргоновый коэффициент для выводов о закрытости или раскрытости недр нужно осторожно, тщательно анализируя общую геологическую и гидрогеологическую обстановки.

Методику определения возраста флюида путем применения гелий-аргонового коэффициента впервые разработал В. П. Савченко. Он исходил из следующих положений: а) благодаря рассеянной радиоактивности гелий накапливается в породах, водах и газах пропорционально истекшему геологическому времени; б) содержание аргона не претерпевает за это же время существенных изменений, поскольку оно определяется тем его количеством, которое осталось захороненным в осадочных отложениях вместе с поверхностными водами. Опираясь на эти положения, В. П. Савченко предложил использовать данные о степени обогащенности газов гелием по отношению к аргону для определения возраста растворенного в воде газа по формуле

$$T = 77{,}1\,\mathrm{He/Ar}\ (\text{млн. лет}). \qquad (36)$$

Числовой коэффициент (77,1) был найден на основе средних величин радиоактивности, пористости, удельного веса пород и отдачи гелия.

А. Л. Козлов несколько изменил числовой коэффициент, так как он кроме перечисленных средних величин учел еще и потерю

гелия путем диффузии. Он вывел две формулы: одну для растворенного газа — (37), другую для свободного — (38):

$$T = 115\mathrm{He/Ar} \text{ (млн. лет)}, \quad (37)$$

$$T = 25\mathrm{He/Ar} \text{ (млн. лет)}. \quad (38)$$

Поскольку и В. П. Савченко, и А. Л. Козлов оперировали средними параметрами, характеризующими условия накопления гелия в подземных водах (и его удаления оттуда), формулы их неточны и могут применяться для сугубо ориентировочных расчетов. Известны и более точные формулы (М. Н. Митина и др.), но их использование ввиду большой сложности определения входящих в них величин затруднено.

В. П. Якуцени отмечает, что возможность определения возраста флюида как по приближенным, так и по более точным формулам должна устанавливаться на основе изучения элементов баланса, из которых складывается содержание гелия. Она дает следующее уравнение баланса:

$$C = C_0 + C_{\text{синг}} + C_{\text{пор}} \pm C_{\text{аном}} \pm C_{\text{рег}}, \quad (39)$$

где C — общее содержание гелия; C_0 — первоначальное содержание гелия, зависящее от генезиса воды; $C_{\text{синг}}$ — количество гелия, образовавшееся во флюиде за счет процессов ядерного распада растворенных в нем радиоактивных элементов; $C_{\text{пор}}$ — количество гелия, поступившее во флюид из вмещающих отложений; $C_{\text{аном}}$ — количество гелия, поступившее во флюид или потерянное им в результате присутствия поблизости локальной аномалии (положительной или отрицательной); $C_{\text{рег}}$ — количество гелия, поступившее во флюид или потерянное им в результате существования регионального потока гелия, направленного из недр Земли на поверхность.

Все известные методы расчета возраста флюида по формулам направлены на уточнение и разработку способов определения одного из элементов баланса — $C_{\text{пор}}$; другие элементы баланса никак во внимание не принимаются. В то же время анализ этих элементов показывает, что они имеют различную значимость для определения возраста флюида.

Так, C_0 зависит от генезиса подземных вод (ювенильные, вадозные) и не связано со временем существования вод в литосфере. Если вода имеет поверхностное происхождение (инфильтрация, седиментация), то в начальной стадии пребывания в недрах содержание гелия в ней определяется величиной, приблизительно равной $4 \cdot 10^{-5}$ мл/л, т. е. тем количеством гелия, которое вместе с растворенным воздухом вода уносит в недра Земли. Начальные концентрации гелия в ювенильных водах не изучены.

$C_{\text{синг}}$ является функцией времени и количества растворенных в воде продуцирующих гелий веществ и поэтому меняется со

временем пребывания вод в породах. Среднее содержание урана в подземных водах составляет $7 \cdot 10^{-7}$ г/л. Принимая, что 1 г урана вместе с продуктами его распада в год дает $12{,}0 \cdot 10^{-3}$ мл гелия, можно вычислить, что в 1 л пластовой воды в среднем за один год будет генерироваться $8{,}4 \cdot 10^{-14}$ мл гелия.

$C_{\text{аном}}$ — величина случайная, прямой зависимости ее от времени нет. При региональном изучении гелиеносности больших территорий ею можно пренебречь.

$C_{\text{рег}}$ определяется состоянием диффузионного потока гелия из фундамента в атмосферу, зависит от времени, диффузионной проницаемости толщи и положения данного водоносного горизонта относительно фундамента и поверхности Земли. На малых глубинах можно ожидать отдачи гелия в атмосферу, а у фундамента — поступления гелия из него.

Рассмотрение всех элементов баланса показывает, что непосредственно с возрастом связаны только три из них: $C_{\text{пор}}$, $C_{\text{синг}}$ и $C_{\text{рег}}$. Если величиной $C_{\text{синг}}$ можно (при ориентировочных подсчетах возраста) пренебречь, поскольку она обычно значительно меньше, чем $C_{\text{пор}}$, то два других элемента должны быть найдены обязательно. Как правило, нахождение их (а следовательно, и определение возраста флюида) весьма затруднено по следующим причинам:

1. Под возрастом флюида обычно понимают время, в течение которого данный флюид находился в осадочной толще. Но сам флюид (подземная вода) может быть смешанным по генезису (а значит, и возрасту) — в любых пропорциях в нем могут находиться три генетических типа подземных вод: седиментационные, ювенильные и инфильтрационные. При подсчете возраста, очевидно, необходимо не только установить элементы гелиевого баланса смешивающихся вод, но и определить долю их участия, что весьма трудно.

2. Наличие диффузионного потока гелия в атмосферу свидетельствует о том, что та или иная гелиенасыщенность вод в ряде случаев может быть совершенно не связанной с возрастом воды. Исследования показывают, что гелиевый поток с глубины на поверхность носит неустановившийся характер. Сложность его поведения большей частью не позволяет принять однозначное решение при изучении его роли в общем балансе гелия.

Таким образом, можно считать, что на современном уровне знаний об элементах гелиевого баланса и способах его определения возраст подземных вод гелий-аргоновым методом можно находить только в частных случаях. По В. П. Якуцени, наиболее благоприятными для обоснованного расчета возраста воды являются случаи отсутствия смешения вод при нулевом влиянии диффузионного потока гелия. Последнее наблюдается, когда скорость осадконакопления превышает скорость подъема фронта диффузионного потока. Примером такого случая могут быть молодые осадки, погруженные на большую глубину.

* * *

Данные, характеризующие природные газы Земли, позволяют сделать следующие выводы:

1. Природные газы образуют газовую оболочку Земли — атмосферу, распространены в гидросфере и литосфере. Находятся они в свободном состоянии, растворены в воде (и нефти), а также сорбированы горными породами. Процессы газообразования — биохимические, химические и радиогенные, — в результате которых возникли надземная и подземная атмосферы Земли, обусловливают формирование газовых растворов природных вод.

2. Будучи немногочисленными в видовом отношении, газы являются миграционно весьма подвижными компонентами. Различают фильтрацию газов, происходящую в результате перепада давления по сообщающимся порам и трещинам горных пород; прорыв газов через горные породы при очень большом перепаде давления (например, при грязевом вулканизме); перенос газов движущейся жидкостью (в том числе фильтрующейся или прорывающейся через породы); всплывание газа в жидкости вследствие разницы в удельных весах; отжатие газов при уплотнении пород; диффузию газов, обязанную собственному движению молекул.

3. Наиболее распространенные газы: O_2, CO_2, N_2, CH_4, тяжелые углеводородные газы (ТУ), H_2, H_2S, Ar и He — играют важную гидрогеохимическую роль. Так, O_2 и H_2S (а вместе с последним и CH_4, ТУ, H_2) являются потенциалзадающими газами; кислород обусловливает окислительную обстановку природных вод, положительные значения редокс-потенциала их (Eh); сероводород — восстановительную обстановку, характеризующуюся отрицательными величинами Eh. Кислород и углекислый газ принадлежат к числу агрессивных газов — под их воздействием разрушаются и переходят в водный раствор самые различные минералы, в том числе и наиболее распространенные в земной коре силикаты. Углекислый газ и сероводород, химически связываясь с водой, образуют соответственно слабые угольную и сероводородную кислоты и участвуют в формировании двух важнейших равновесий природных вод — карбонатного (CO_2), наиболее важного, и сульфидного (H_2S). Велико значение благородных газов: аргон служит в качестве «геохимического репера» для решения различных генетических задач, а относительные содержания гелия используются для суждения о степени гидрогеологической закрытости недр и определения абсолютного возраста флюида.

4. Газы, локально распространенные, образующие временные скопления: галоидоводородные (HCl, HF и др.), сернистые (SO_2, SO_3) и др., — являются важным источником вещества природных вод районов развития молодого вулканизма. Растворяясь в воде, они сообщают ей сильнокислую реакцию, вследствие чего вода

приобретает агрессивные свойства и, взаимодействуя с окружающими породами, интенсивно разрушает их, переводя в раствор. В результате в вулканических районах формируются специфические по химическому составу воды.

Глава VII

«РАВНОВЕСИЕ» ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО — ВОДА

§ 1. Учение Вернадского о живом веществе и биологический круговорот атомов

Основы учения о роли живого вещества в миграции химических элементов в зоне гипергенеза были заложены В. И. Вернадским. Под живым веществом он понимал всю совокупность живых организмов, их общую массу, воздействующую на окружающую среду. Общая масса живого вещества во много раз меньше массы горных пород, но это вещество постоянно образуется из неорганических соединений земной коры и вновь разрушается, вследствие чего через него проходит огромное количество атомов химических элементов.

Процессы, связанные с живым веществом, протекают в биосфере. Под биосферой В. И. Вернадский понимал толщу земной коры, населенную организмами (растениями, животными, микроорганизмами), где проявляется геологическая деятельность живого вещества в различных ее формах. Геохимические процессы идут в биосфере или при непосредственном участии живых организмов, или в физико-химической среде, которая ими обусловлена (т. е. в присутствии O_2, CO_2, H_2S и других компонентов, образовавшихся в результате деятельности живых организмов).

В биосфере осуществляется циклический процесс — биологический круговорот атомов, заключающийся в формировании и разрушении живого вещества.

Живое вещество формируется главным образом путем фотосинтеза — в результате жизнедеятельности зеленых растений. Фотосинтез может быть изображен следующей упрощенной схемой:

$$6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ кал} \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{\text{солн. свет}} \underset{\text{(углевод)}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2.$$

Известно, что фотосинтез имеет две основные стадии: световую и темновую. На световой стадии хлорофилл, поглотив квант света, разлагает воду на H^+ и OH^-. Затем молекула хлорофилла, присоединяя атом водорода, восстанавливается. Радикалы OH^-, соединяясь попарно, образуют перекись водорода, которая, будучи

непрочным соединением, распадается на воду и кислород. Реакции идут по схеме

$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O_2; \quad 2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2.$$

Сущность темновой стадии состоит в передаче водорода молекулой восстановленного хлорофилла молекуле CO_2 по схеме

$$4H + CO_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O.$$

За счет полимеризации CH_2O получается конечный продукт фотосинтеза — $C_6H_{12}O_6$.

Таким образом, выделяющийся в процессе фотосинтеза кислород принадлежит воде, а не двуокиси углерода, как полагали ранее. Это положение было доказано А. П. Виноградовым с помощью метода меченых атомов.

При фотосинтезе помимо углеводов возникают также белки и жиры. Животные и некоторые растения, неспособные синтезировать органические соединения из минеральных, питаясь растениями, формируют в своем теле новые белки, жиры и углеводы и т. д. В результате на основе фотосинтеза продуцируется огромное разнообразие живого вещества. Вся растительность земного шара создает ежегодно около $120 \cdot 10^9$ т органического вещества, из них примерно $10 \cdot 10^9$ т производит человек, выращивая пищевые и кормовые растения. В атмосферу растения ежегодно возвращают около $4{,}7 \cdot 10^{11}$ т газообразного кислорода.

Живое вещество из неорганического может возникать также путем хемосинтеза: в теле некоторых организмов органические соединения получаются из минеральных без участия солнечного света, — но роль хемосинтеза по сравнению с фотосинтезом ничтожна.

Процесс фотосинтеза носит название биогенной аккумуляции. Так как он происходит с поглощением энергии, то в результате в биосфере накапливается много богатого энергией («заряженного энергией») органического вещества. Однако если в природе протекала бы только биогенная аккумуляция, то вскоре из воздуха поглотился бы весь CO_2 и жизнь прекратилась из-за недостатка пищи. В действительности последнего не происходит потому, что живое вещество непрерывно разрушается.

Процесс разрушения органических соединений — процесс минерализации — заключается в разложении органических веществ с выделением CO_2 и других газов, воды и минеральных солей. Минерализация в биосфере осуществляется исключительно интенсивно; ее совершают различные организмы, главными среди них являются микроорганизмы.

Благодаря наличию двух прямо противоположных процессов — биогенной аккумуляции и минерализации — создается постоянный биологический круговорот атомов. Через живые организмы практически проходят все (или почти все) элементы,

участвующие в строении Земли. Для некоторых элементов эта форма нахождения столь характерна, что значительная часть их атомов постоянно присутствует в составе сложных органических соединений (N, C, S, K, P и др.).

Большой интерес представляют так называемые организмы-концентраторы, способные избирательно накапливать в своем теле те или иные элементы. Например, известны сухопутные и морские животные, концентрирующие $CaCO_3$; губки, радиолярии, диатомовые водоросли и др., концентрирующие SiO_2, и т. д. Установлена концентрация организмами следующих элементов: H, Li, Be, B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Mo, Ag, I, Pb, Pa, U.

В ряде районов отмечаются пониженные или повышенные (против средних) содержания тех или иных элементов в почвах, породах и водах. Живые организмы в таких районах реагируют на химические условия окружающей среды: меняются их размеры, местами возникают специфические заболевания и т. д.

Образование живого вещества — биогенная аккумуляция — происходит только на поверхности Земли и в верхних горизонтах морей, океанов, озер и пр., куда проникает солнечный свет и где возможны реакции фотосинтеза. В то же время процессы разложения органических веществ — минерализация их — осуществляются и на сравнительно больших глубинах, всюду, где имеется вода и создаются необходимые условия для деятельности микроорганизмов. Микроорганизмы населяют как поверхностные, так и подземные воды. Они не могут жить вне воды, и поскольку все жизненные процессы их протекают в воде, микроорганизмам принадлежит главная роль в «равновесии» живое вещество — вода.

§ 2. Некоторые сведения о микроорганизмах

Микробы (бактерии) — это элементарно построенные существа, находящиеся на низкой ступени развития. В большинстве своем они состоят из одной клетки. По выражению В. Л. Омелянского, микробы сопутствуют человеку на всем его жизненном пути, властно вторгаясь в его жизнь в качестве то врагов, то друзей. Открыты микробы были в конце XVII в. А. Левенгуком; физиология их впервые изучена Луи Пастером в XIX в.

По форме и размерам микроорганизмы делятся на три группы (Буланов, Колешко, 1969): 1) кокки — имеют круглую форму, диаметр их 1—2 мкм, большей частью это болезнетворные бактерии; 2) палочковидные — размером от десятых до 10 мкм и более, являются самой многочисленной группой, среди них известны болезнетворные, но главным образом неболезнетворные (сапрофитные) микробы; 3) извитые формы (различные вибрионы, спирохеты и пр.) — размеры их от 1,5—2 до 20 мкм, они принадлежат преимущественно к болезнетворным бактериям.

Бактериальная клетка (рис. 29) морфологически дифференцирована. В ней различают протопласт (тело бактерии), окруженный клеточной оболочкой. Поверхность протопласта покрыта тончайшей цитоплазматической мембраной, внутри протопласта находятся вакуоли с клеточным соком и другие различные клеточные включения. Ядро клетки представляет собой хромосому, которая выполняет те же функции, что и ядро клеток высших организмов.

Химический состав бактериальной клетки в общих чертах подобен химическому составу клеток всех живых организмов.

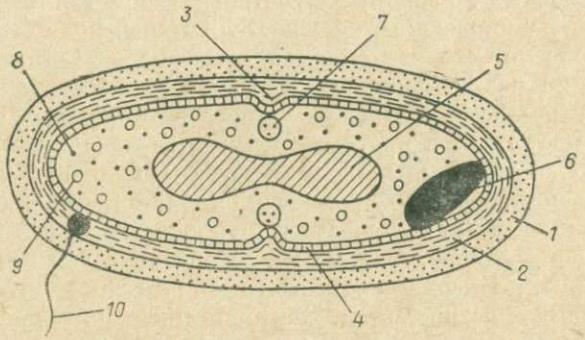


Рис. 29. Схема строения бактериальной клетки (Буланов, Колешко, 1969).

1 — слизистый слой; *2* — клеточная оболочка (стенка); *3* — начало образования поперечных перегородок; *4* — цитоплазматическая оболочка; *5* — ядро в начале деления; *6* — спора; *7* — мезосомы; *8* — частицы РНК; *9* — включения; *10* — жгутик.

В нее входят вода (водный раствор) и твердое вещество, представляющее собой смесь минеральных и органических соединений. Вода составляет 75—85% от веса клетки; в основной массе это свободная вода, но имеется и связанная с коллоидным веществом клетки. Последняя играет большую роль в жизни микроорганизмов. Минеральные соединения образованы всеми распространенными химическими элементами, но важнейшее значение принадлежит фосфору, калию, магнию, сере, железу, марганцу и др. Органическую часть вещества микробной клетки составляют белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липоиды и др. В отличие от клеток высших животных и растений в микробной клетке эти вещества находятся не как изолированные компоненты, а в виде сложных соединений с большим молекулярным весом.

В бактериальной клетке присутствуют так называемые ферменты — биологические катализаторы. Они обычно не связаны с определенными участками клетки, могут находиться в растворенном виде в протопласте, иногда в ядре. Ферменты характеризуются тем, что синтезируются только живыми клетками и могут пережить материнскую клетку. Основной составной частью их является белок. Все ферменты отличаются высокоспецифическим

действием, каждый из них ускоряет только одну или группу сходных реакций. Ферменты не входят в состав образующихся с их участием продуктов и не расходуются при этом. В бактериальной клетке ферменты делят на две категории: конститутивные — они независимо от условий постоянно находятся в клетке и осуществляют катализ основных элементов клеточного обмена; индуцируемые — их образование вызывается присутствием того или иного вещества, чаще всего соответствующего субстрата, на который действует данный фермент.

Все основные жизненные функции микроорганизмов: питание, дыхание и размножение — осуществляются в водной среде.

Установлено, что бактериальная клетка за сутки потребляет «пищи» в 20 раз больше веса своего тела. Это свидетельствует о повышенном обмене веществ у микроорганизмов. Питательные вещества поступают в клетку через всю ее поверхность, в основе питания лежат законы осмоса и диффузии. Необходимым условием проникновения веществ в клетку является их растворимость в воде — клетка может всасывать только те вещества, которые находятся в растворе. Однако такие органические вещества, как белки, жиры, полисахариды и пр., весьма нужные микроорганизмам, в воде не растворяются. Бактерии предварительно переводят их в растворимое состояние при помощи специальных ферментов, выделяемых клеткой наружу; происходит гидролиз, расщепление этих соединений на более простые, обладающие меньшими размерами молекул, легко диффундирующими в протопласт клетки.

По типу питания бактерии делят на две основные группы: автотрофы и гетеротрофы. К автотрофам относятся микробы, способные жить и размножаться в чисто минеральной среде. Они употребляют неорганические углерод и азот и синтезируют необходимые им сложные органические вещества: белки, жиры, углеводы, витамины, ферменты и пр. В зависимости от источников энергии автотрофы подразделяют на фотосинтезирующие (используют энергию солнечного света) и хемосинтезирующие (потребляют энергию, выделяющуюся при окислении некоторых неорганических соединений). Гетеротрофы для развития нуждаются в готовых органических соединениях, которые служат для них источником энергии. Среди гетеротрофов различают бактерии брожения, получающие энергию путем расщепления углеродсодержащих соединений, и бактерии гниения, берущие энергию за счет расщепления азотсодержащих соединений. Промежуточное положение между автотрофами и гетеротрофами занимают прототрофы — микроорганизмы, использующие в качестве азотного питания минеральный азот, а в качестве источника энергии органические соединения.

Под термином «дыхание» микробов понимают все окислительно-восстановительные процессы живой клетки, связанные с освобождением энергии. Микроорганизмы характеризуются многообразием типов дыхания. Различают два основных типа: 1) аэробное,

или кислородное, дыхание, когда бактерии, подобно высшим животным, поглощают свободный кислород и выделяют углекислоту; 2) анаэробное дыхание, или брожение, когда бактерии живут в среде, где отсутствует свободный кислород, и черпают его за счет различных кислородсодержащих соединений. Известны промежуточные группы: факультативные анаэробы, могущие жить как при отсутствии, так и при наличии свободного кислорода; микроаэрофилы, нуждающиеся в ничтожном количестве кислорода, главным образом на первых этапах развития, и т. д.

Брожением в широком смысле слова называют не только анаэробное дыхание бактерий, но и любой процесс, приводящий к химическим изменениям в органическом субстрате под влиянием ферментов, вырабатываемых специфическими микроорганизмами. Различают спиртовое брожение, при котором углеводы превращаются в этиловый спирт и углекислоту; молочнокислое брожение, когда углеводы дают молочную кислоту; маслянокислое брожение, при котором углеводы, спирты, крахмал и другие вещества разлагаются с образованием масляной кислоты, и т. д.

В благоприятных условиях бактериальная клетка интенсивно размножается. Основной способ размножения — деление клетки пополам. Скорость этого процесса огромна. Известно, что за 24 ч у бактерий сменяется столько поколений, сколько у человека за 5 тыс. лет. При наличии в среде необходимых питательных веществ, благоприятной температуре, оптимальной реакции среды и пр. деление клетки может повторяться через каждые 20—30 мин. Из одной клетки за одни сутки при этом получится $472 \cdot 10^{19}$ клеток, которые будут весить 4720 т. Такая масса могла бы образоваться при идеальных условиях, исключающих гибель бактерий. Но они обычно погибают в огромном количестве. Однако достаточно где-нибудь сохраниться нескольким клеткам, как они начинают размножаться, вследствие чего микроорганизмы могут заселить большие пространства.

В зависимости от характера биохимических процессов, вызываемых микроорганизмами, и состава получающихся при этом веществ микробы подразделяются на ряд физиологических групп. В качестве примера приведем следующие группы: аммонификаторы — бактерии, разлагающие белок с образованием аммиака; нитрификаторы — бактерии, вызывающие процессы окисления аммиака до азотистой и азотной кислот; денитрификаторы — бактерии, приводящие к разложению нитратов с выделением свободного азота; десульфофикаторы (сульфатредуцирующие) — бактерии, восстанавливающие минеральную серу (сульфаты) до сероводорода; бесцветные и пурпурные серобактерии, окисляющие сероводород до свободной серы, и т. д. *

---

* На изучении продуктов, образующихся в процессе жизнедеятельности бактерий, основаны методы их качественного анализа. Численность бактерий определяют или путем микроскопического подсчета клеток в счетной

Поскольку все основные жизненные функции микробов протекают в водной среде, весьма важен вопрос о воздействии различных параметров среды на микроорганизмы. Известно, что чем более благоприятны условия для данной группы микробов, тем интенсивнее их развитие и тем выше жизнедеятельность. Если какой-либо фактор постепенно и продолжительно изменяется, то это вызывает изменчивость микроорганизмов. Так появляются новые расы, приспособленные к новым условиям.

Температура воды воздействует на скорость химических реакций, протекающих внутри бактериальной клетки. Необходимо различать температурный минимум — наиболее низкую температуру, при которой возможна жизнь данного организма, температурный оптимум — температуру, способствующую наилучшему развитию организма, и температурный максимум, выше которого жизнедеятельность бактерий прекращается.

Известны морские бактерии, развивающиеся при $t = -7{,}5°$ С. При отрицательной температуре живут бактерии, обнаруженные в водах Якутского артезианского бассейна. По данным Л. Е. Крамаренко, в Омской опорной скважине найдены бактерии при $t = +83°$ С, по данным М. Е. Альтовского, бактерии известны в нефтяных водах Терско-Дагестанской провинции при $t = +89°$ С, а С. Е. Зобелл приводит сведения о нахождении бактерий при $t = +104°$ С. Следовательно, диапазон колебаний очень велик — от $-7{,}5$ до $+104°$ С. Однако оптимальные температуры составляют, по-видимому, от 0 до 75—80° С. Необходимо отметить, что изменение температуры в сторону минимума сказывается менее резко, чем в сторону максимума: низкие температуры не убивают бактерии, а вызывают лишь их временное оцепенение.

Критическая величина гидростатического давления для бактерий лежит в пределах от 3000 до 12 000 ат (до $11\,159 \cdot 10^5$ Па). Такие давления характерны для глубин, превышающих 30 км, — глубин, где бактерии не могут развиваться из-за температурного барьера; некоторые бактерии отмирают уже при давлении 500 — 600 ат (до $60\,795 \cdot 10^3$ Па). В целом же можно сказать, что повышение давления до глубин 5—7 км (доступных современному бурению) не лимитирует жизнедеятельность микроорганизмов.

Концентрация солей в воде и их состав являются важными параметрами для жизни бактерий. Вода и растворенные в ней вещества, необходимые для развития бактерий, поступают в клетку через полупроницаемую оболочку протопласта и регулируются осмотическим давлением в клетке. В том случае, когда концентрация и связанное с ней осмотическое давление водного раствора намного превышают таковые клеточного сока, микроорганизмы погибают. Поэтому высокая соленость (минерализация) природных

камере (этим методом учитываются и живые, и мертвые микробы), или путем подсчета колоний на чашках Петри с питательной средой, на которой высеивалась определенная группа бактерий (учитываются только жизнеспособные клетки).

вод неблагоприятна для развития микробов. Однако известны формы, адаптированные (приспособившиеся) к концентрациям солей, превышающим 300 г/л и более. Правда, доказано, что развитие этих же организмов при концентрациях 50—60 г/л идет заметно энергичнее.

Установлено, что на развитие микробов влияет не только концентрация солей, но и компонентный их состав. По задерживающему действию на развитие микроорганизмов элементы располагаются в следующий ряд: Na, K, NH_4, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe^{2+}, Zn, Fe^{3+}, Al, Pb, Cu, Hg и Au. В этом ряду самым неблагоприятным для микробов является золото.

К одному из важных параметров, определяющих развитие микроорганизмов, принадлежит влажность среды. Разные микробы имеют неодинаковую потребность в воде. По этому признаку их разделяют на три группы: 1) ксерофилы — рост их начинается при влажности 85—90%; 2) мезофилы — рост их наступает при влажности 90—95%; 3) гигрофилы — рост их идет при влажности более 95%. Поскольку в породах, даже в зоне аэрации, где присутствуют гигроскопическая и пленочная вода и может не быть никакой другой, влажность воздуха, заполняющего поры, всегда практически близка к 100%, то можно сказать, что условия естественной влажности пород в большинстве случаев благоприятны для повсеместного развития микроорганизмов.

Органические соединения, необходимые для жизни бактерий, содержащиеся в водах, могут иметь различное происхождение: а) выщелачиваться из горных пород, находясь в них в рассеянном состоянии; б) поступать в воду на участках скопления органических соединений (газонефтяные месторождения, месторождения торфа, углей); в) поступать с поверхности Земли вместе с бытовыми и промышленными отходами.

С органическим веществом третьего типа связаны как болезнетворные, так и сапрофитные бактерии. Данные показывают, что количество их прямо пропорционально степени загрязнения вод, т. е. увеличению в них содержания органических соединений. В прямой зависимости от скопления органического вещества в недрах находятся бактерии, перерабатывающие в процессе жизнедеятельности нефтяные газы, нефти, угли и пр. Но оказывается, что и того количества органических соединений, которое рассеяно в породах и может выщелачиваться водой, достаточно для развития интенсивных микробиологических процессов. Это было изучено на примере сульфатредуцирующих бактерий. Их выращивали в банках, куда были помещены раздробленные образцы различных горных пород, залитые до пробки стерильной минеральной средой. По прошествии определенного времени начиналось образование сероводорода — продукта жизнедеятельности бактерий.

Жизнедеятельность микроорганизмов проявляется в весьма широком диапазоне изменения величин pH — Eh, характеризующих водную среду. Они обнаружены в кислых водах (при pH

2—5) и в щелочных (при pH 8—11). Однако различные группы организмов относятся к реакции окружающей их среды неодинаково, поскольку pH воздействует на жизнедеятельность клеток и на образование и активность ферментов; от pH зависит и поступление питательных веществ в клетку. Есть бактерии, хорошо развивающиеся лишь в слабощелочных средах (например, нитрификаторы); другие бактерии активны только в нейтральных средах (например, денитрификаторы) и т. д.

Величина Eh (окислительно-восстановительного потенциала) не лимитирует развитие микроорганизмов, поскольку среди них есть формы как аэробные, т. е. живущие в присутствии свободного кислорода, так и анаэробные, живущие в условиях восстановительной среды. Способность некоторых бактерий жить как в окислительной, так и в восстановительной обстановках (факультативные микроорганизмы) еще больше увеличивает возможность микробного населения существовать в широком интервале изменения величины Eh.

Таким образом, микробы могут развиваться в самых различных водных природных средах, характеризующихся разными температурными условиями, гидростатическим давлением, концентрацией и составом растворенных веществ, содержанием органических соединений, значениями pH — Eh и т. д. В связи с этим в биосфере микробы распространены чрезвычайно широко и, по выражению В. И. Вернадского, являются «всюдными». Перерабатывая в процессе жизнедеятельности разнообразные вещества, они обусловливают круговорот атомов многих химических элементов.

Поскольку переработка происходит только в водной среде, микроорганизмы активно формируют и изменяют химический состав природных вод, являясь непосредственными участниками своеобразного «равновесия» живое вещество — вода. Вследствие того что микробы способны накапливать (концентрировать) в своем теле ряд химических элементов и в то же время, разрушая органические и неорганические соединения, рассеивать элементы в пределах биосферы, они играют большую геологическую роль *.

Следовательно, круговорот химических элементов представляет собой комплекс взаимосвязанных превращений, обусловленных микробами (и другими живыми организмами), в результате которых протекают весьма важные гидрогеохимические и геологические процессы, вызванные живым веществом.

§ 3. Биогенные круговороты химических элементов, гидрогеохимическая и геологическая роль микроорганизмов

В настоящее время изучены биогенные круговороты углерода, серы, азота, железа, фосфора, кремния и других элементов, осу-

* Под геологической ролью обычно понимают участие микробов в создании и разрушении месторождений полезных ископаемых.

ществляющиеся с участием микробов. Круговорот происходит благодаря длинной цепи последовательных, тесно переплетающихся реакций и объединяет процессы синтеза и распада органических веществ. Деятельность живых организмов рассмотрена ниже на примере круговоротов углерода, серы и азота.

Круговорот углерода и гидрогеохимические процессы. Круговорот углерода, важнейшего элемента органической жизни,

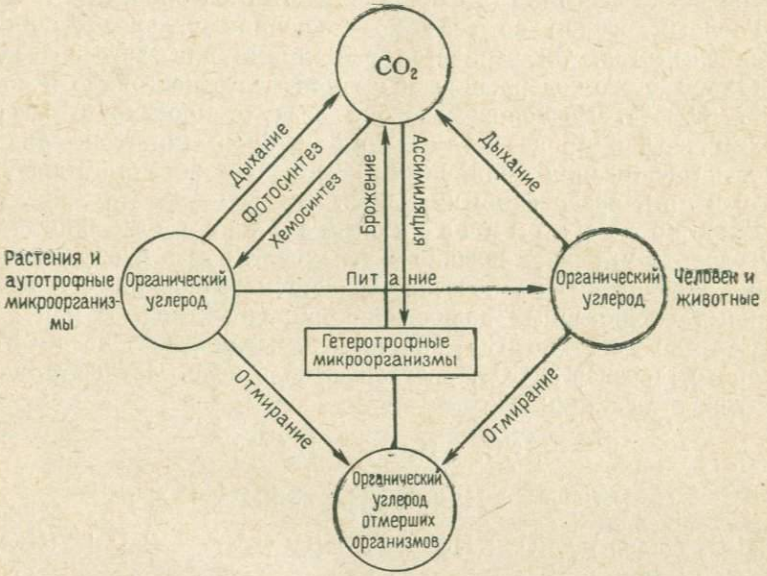


Рис. 30. Круговорот углерода (Буланов, Колешко, 1969).

осуществляется путем весьма сложных превращений. Схематически он отображен на рис. 30.

Животные в процессе дыхания выделяют CO_2, который используется растениями и некоторыми микробами для синтеза сложных органических веществ. Органические вещества идут на питание человека и животных. После отмирания живых существ они становятся достоянием армии микробов, которые разлагают их с выделением различных продуктов, в том числе CO_2.

Микроорганизмы усваивают растворимые в воде углеродсодержащие вещества (углеводы, спирты). Но основная масса углерода сосредоточена в трудно растворимых органических соединениях: клетчатке, пектиновых веществах, крахмале, жирах, лигнине и многих других. Их микробы перерабатывают в две стадии. Первая — это гидролиз, в процессе которого под воздействием воды и особых ферментов сложные органические вещества разлагаются с образованием более простых. Так, например, клетчатка в результате гидролиза распадается и дает глюкозу и целлобиозу; при гидролизе пектина получаются кислоты (уксусная

и галактуроновая), а также метиловый спирт; жиры, гидролизуясь, дают глицерин и различные жирные кислоты и т. д. Вторая стадия — это брожение, сущность которого (см. § 2 настоящей главы) заключается в дальнейшем разложении органических соединений бактериями (под воздействием соответствующих ферментов). Бактерии используют эти соединения для питания, дыхания и т. д. и, минерализуя их, выделяют CO_2, воду и различные органические вещества (в зависимости от типа брожения).

Главным звеном во всех превращениях углерода является углекислый газ. Он черпается растениями для фотосинтеза из воздуха, где его содержание более или менее постоянно и составляет 0,033%. Восполнение его в воздухе происходит за счет биохимических процессов дыхания и брожения, деятельности человека (сжигания топливных материалов для промышленных целей и пр.), извержения вулканов.

Гидрогеохимическое значение биогенного круговорота углерода связано с углекислым газом, обусловливающим карбонатное равновесие — одно из важнейших и весьма сложных гетерогенных равновесий природных вод. В нем непосредственно участвуют CO_2 биогенного, метаморфического и атмосферного генезиса и CO_2, растворенный в воде. Осуществляются следующие реакции:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3;$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-};$$

$$CaCO_3\ (\text{тверд.}) + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-;$$

$$CaMg(CO_3)_2\ (\text{тверд.}) + 2CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-.$$

В обобщенном виде равновесие может быть выражено следующей схемой:

$$CO_2\ (\text{газ}) \rightleftarrows CO_2\ (\text{раств.}) \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows CO_3^{2-} + Ca^{2+} + Mg^{2+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CaCO_3\ (\text{тверд.}) + CaMg(CO_3)_2\ (\text{тверд.}).$$

Каждое из отдельных равновесий с количественной стороны характеризуется соответствующей константой, определяющей соотношение между концентрациями компонентов при данных условиях. Изменение в одной из частей общего равновесия вызывает изменение во всей цепи. Например, увеличение количества CO_2 (за счет биохимических процессов и пр.) понижает pH раствора, вода становится ненасыщенной по $CaCO_3$, вследствие чего при наличии карбонатных пород вода из твердой фазы переводит их в раствор. Наоборот, при уменьшении количества CO_2 (за счет

фотосинтеза и пр.) повышается pH раствора, создается пересыщение воды карбонатом кальция и он выпадает в осадок.

Из приведенных равенств следует, что с карбонатным равновесием, центральным звеном в котором является CO_2, связано поведение в природных водах ионов HCO_3^-, CO_3^{2-}, Ca^{2+} и Mg^{2+}. Список может быть продолжен, поскольку карбонатное равновесие определяет поведение в водном растворе еще очень многих компонентов, образующих карбонатные соли разной степени подвижности (Fe, Sr, U, Cu, Pb, Zn и др.) в зависимости от содержания CO_2. Кроме прямого влияния карбонатное равновесие, в котором участвуют ионы водорода, косвенно воздействует практически на весь комплекс растворенных в природных водах веществ, миграция которых так или иначе зависит от величины pH.

Однако гидрогеохимическая роль процессов биогенного превращения углерода не ограничивается карбонатным равновесием. Микроорганизмы, разрушающие органическое вещество, переводят в раствор ряд органических кислот (гуминовую, фульвокислоты и др.), которые понижают pH раствора и, кроме того, обусловливают образование органо-минеральных комплексов — хелатов многих поливалентных металлов (Fe, Al, Cu, Zn, Pb и др.); последние приобретают подвижность в водном растворе, поскольку хелаты имеют сравнительно хорошую растворимость.

В настоящее время установлено (Сушкина, Цюрупа, 1973), что активными комплексообразователями-хелатизаторами являются не только указанные выше кислоты, но еще и щавелевая, лимонная, винная, яблочная, сахарная, глюконовая, глютаминовая и другие окси- и аминокислоты, выделяющиеся корневыми системами растений под воздействием микроорганизмов и их ферментов. Учитывая обилие продуктов жизнедеятельности микробов и растений, обладающих хелатизирующей способностью, высокую устойчивость соединений хелатного типа и широкий интервал значений pH, в котором образуются и существуют эти соединения, хелатизацию можно считать одним из важнейших гидрогеохимических факторов.

Необходимо подчеркнуть, что устойчивость и подвижность хелатов в водных растворах далеко выходят за пределы возможности существования ионных и коллоидных растворов поливалентных металлов, а образовываться они могут на минеральной среде при очень небольшом количестве органических соединений. Энергичное комплексообразование наблюдается даже в системах порода + вода + мертвая бактериальная масса. Полиметаллы, входящие в состав хелатов, обнаруживаются методами обычного химического анализа только после разрушения комплексов, а разрушаются они с большим трудом. Известно, что многие из них остаются в виде хелатов и при таких аналитических операциях, как кипячение, сильное подкисление раствора и т. д. В связи с этим необходимы особые аналитические приемы (например, при определении железа используется метод электрофореза на бумаге),

для ряда элементов еще или неразработанные, или находящиеся в стадии разработки.

Таким образом, роль микроорганизмов (и вообще живого вещества), обусловливающих круговорот углерода, в поведении самых различных компонентов природных вод исключительно велика, но исследованность этой проблемы пока недостаточна. Много вопросов остается неясным: о масштабах и механизме воздействия конкретных видов микроорганизмов в рассмотренных процессах; о влиянии и свойствах минерального субстрата, участвующего в процессах, и причинах образования различных продуктов, переходящих в раствор на одном и том же субстрате; о роли хелатизации в поведении ряда элементов, степени устойчивости возникающих комплексов и способах их разрушения и т. д. К сожалению, важность разработки этой проблемы для интерпретации гидрогеохимических данных явно недооценивается.

Геологическая роль биогенного круговорота углерода, тесно связанная с гидрогеохимическими процессами, проявляется при формировании и разрушении месторождений торфа, бурого и каменного угля, нефти и газа.

Исследования показывают, что исходным материалом для образования торфа служат мхи, болотная и древесная растительность; бурых углей — крупные деревья, произрастающие в сырых лесах; каменных углей — различные папоротникообразные растения. Торф формируется в современную эпоху, бурые и каменные угли являются ископаемыми.

Считается (Кузнецов и др., 1962), что каустобиолиты (торф, бурые и каменные угли) возникают в две фазы. Первая — это период сравнительно быстрого биогенного (под влиянием микроорганизмов) разложения нестойких веществ растительных остатков в аэробных условиях и накопления устойчивых соединений типа лигнина, кутина, суберина и др. Вторая фаза — период медленного разложения устойчивых соединений в еще более стойкие продукты (например, гуминовые кислоты преобразуются в гуминовые вещества каменных углей и т. д.); процессы протекают в анаэробных условиях и являются биогенными для торфа и бурых углей и абиогенными для каменных углей.

Роль микроорганизмов в формировании месторождений нефти и газа исследована недостаточно. Значительно лучше изучены процессы разрушения этих месторождений.

Известно, что в анаэробных условиях микробы определяют биогенный распад отдельных составных частей нефти с образованием горючих газов. Так, в пластовых водах многих нефтяных месторождений обнаружены бактерии, способные образовывать метан за счет разложения жирных кислот, а также из водорода и углекислоты. Найдены бактерии, продуцирующие биогенный азот в результате распада азотсодержащих веществ нефти. Наконец, в нефтяных месторождениях широко распространены

особые группы десульфатизирующих микроорганизмов, разлагающих нефть с выделением газообразных продуктов (CO_2, H_2S и пр.); по данным Л. Е. Крамаренко (1956), эти микроорганизмы способны развиваться, лишь используя высшие жидкие углеводороды, в связи с чем они могут применяться в качестве поискового показателя на нефть.

В аэробных условиях происходит процесс разрушения нефти и горючих газов, связанный с их окислением. Окисление становится возможным при миграции нефти по трещинам горных пород

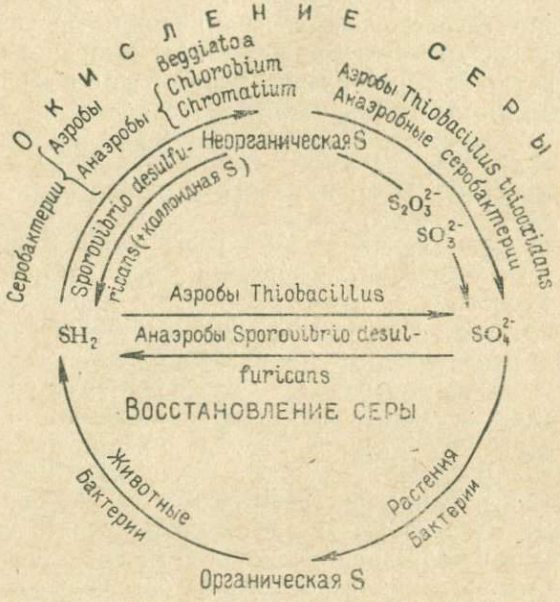


Рис. 31. Круговорот серы (Буланов, Колешко, 1969).

к дневной поверхности. В зависимости от характера нефти из нее в окислительных условиях выпадают твердые продукты: парафин, озокерит или битумы типа гудрона. Исследования показывают, что в окислении нефти участвует большое число различных видов микробов, специализирующихся на переработке отдельных компонентов нефти. Горючие газы проникают к поверхности не только по трещинам в горных породах, но и путем диффузии через плохо проницаемые отложения. В поверхностных условиях идет микробиологическое их окисление. Известны метан-, этан- и пропанокисляющие бактерии, что свидетельствует об избирательности связанных с ними процессов. Горючие газы окисляются до CO_2 и воды. Установлено, что распространение бактерий довольно строго приурочено к контурам залежей газа, вследствие чего бактерии могут служить поисковыми показателями на горючий газ.

Круговорот серы и гидрогеохимические процессы. В круговороте серы различают три этапа (рис. 31). Первый этап — это

минерализация органической серы. Органическая сера входит в состав белков и аминокислот. Минерализация ее, т. е. превращение в элементарную серу и сероводород (иногда в различные тио- и тетрасоединения), осуществляется разнообразными аэробными и анаэробными, преимущественно гетеротрофными, микроорганизмами.

Второй этап носит название сульфофикации. Он включает процессы окисления элементарной серы и сероводорода (а также тио- и тетрасоединений) и осуществляется двумя группами микробов — серобактериями и тионовыми.

Окисление сероводорода серобактериями происходит в две стадии: сначала до элементарной серы, которая накапливается в форме гранул в протоплазме клеток; затем сера окисляется до серной кислоты. Реакции идут по схеме

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + S_2 + 65 \text{ ккал};$$

$$S_2 + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + 283 \text{ ккал}.$$

Выделяющаяся серная кислота реагирует с гидрокарбонатом кальция клеточного сока, образуется гипс, который диффундирует в окружающую среду. Серобактерии принадлежат к числу хемосинтезирующих автотрофных микроорганизмов. Они широко распространены в почвах и природных водах.

Тионовые микробы в отличие от серобактерий окисляют серу и ее соединения без накопления их внутри клеток; сера отлагается вне клетки, а затем, окисляясь, дает серную кислоту (так же как и в присутствии серобактерий). Тионовые микроорганизмы являются автотрофами: они развиваются в чисто минеральной среде, черпая нужный им углерод из углекислого газа.

Третий этап в круговороте серы — это процесс восстановления соединений минеральной серы (сульфатов) до сероводорода. Он носит название десульфофикации, или сульфатредукции, и осуществляется специальными микробами — десульфофикаторами, или сульфатредуцирующими. Среди них есть автотрофные, но главным образом это гетеротрофные организмы, развивающиеся преимущественно в анаэробных условиях. Химизм восстановления сульфатов связан с появлением подвижных форм водорода, возникающего при окислении органического вещества. Реакция идет по схеме

$$SO_4^{2-} + 2C_{орг} + 2H_2O \longrightarrow 2HCO_3^- + H_2S.$$

Главным звеном биогенного круговорота серы, определяющим его гидрогеохимическое значение, является сульфатредукция. Начало сульфатредукции дают бактерии, могущие развиваться даже в присутствии сравнительно небольшого количества органического вещества; она влечет за собой сложную цепь важнейших превращений, прямо или косвенно отражающихся на поведении многих компонентов, которые участвуют в химическом составе природных вод.

Под воздействием процессов сульфатредукции преобразуются иловые воды морей и океанов (см. гл. V). Реакции сульфатредукции протекают при соответствующих условиях на ряде участков континентов, где обстановка благоприятна для жизнедеятельности десульфофикаторов. Поскольку при сульфатредукции образуется углекислый газ, являющийся главным компонентом карбонатного равновесия, процессы редукции сульфатов вызывают сдвиг и этого равновесия, а также серию связанных с ним изменений химического состава воды. Выделяющийся сероводород, принадлежащий к числу потенциалзадающих газов, создает восстановительную обстановку среды и, следовательно, определяет условия миграции всех компонентов с переменной валентностью. Для ряда поливалентных металлов сероводород формирует геохимический барьер: они выпадают в твердую фазу в виде соответствующих сульфидов. Таким образом, сульфатредукция, идущая преимущественно в анаэробных условиях, приводит к глубокой перестройке химического состава природных вод, осуществляющейся при активном участии всех компонентов сложной системы порода — вода — газ — живое вещество.

Большую роль для гидрогеохимических процессов играет еше одна ветвь биогенного круговорота серы — реакции окисления ее до серной кислоты, протекающие в аэробных условиях под воздействием серо- и пурпурных бактерий. Эти процессы, наиболее интенсивно выраженные в районах сульфидных месторождений, имеют также и региональное распространение, поскольку сульфиды металлов (в частности, пирит) рассеяны во многих породах как осадочного, так и магматического происхождения. Возникновение при окислении сульфидов серной кислоты стимулирует ряд реакций, среди которых — разложение карбонатных пород и силикатов с выделением CO_2 и образованием растворимых в воде сульфатов и карбонатов; переход в раствор ряда металлов, входящих в состав рудных минералов на участках развития сульфидных руд; сдвиг карбонатного равновесия и всех связанных с ним превращений, идущих при увеличении количества углекислого газа, и т. д.

Обращает внимание взаимообусловленность гидрогеохимических процессов, обязанных биогенным круговоротам углерода и серы при решающем значении CO_2 — одного из важнейших компонентов химического состава природных вод.

Широко известна роль микроорганизмов в образовании и разрушении м е с т о р о ж д е н и й с е р ы. Месторождения серы подразделяются на вулканические и осадочные; в последних заключено свыше 90% мировых запасов серы. В осадочных породах сера может быть сингенетической, т. е. отложившейся одновременно с вмещающими породами, и эпигенетической, т. е. более молодой по сравнению с породами.

Роль микроорганизмов лучше изучена на эпигенетических месторождениях. Одной из основных особенностей является

тесная связь их с нефтяными месторождениями и приуроченность к раскрытым частям нефтеносных структур. В качестве примера на рис. 32 показано месторождение Шор-Су, находящееся в Западной Фергане. Здесь в пластовой воде присутствуют сульфаты,

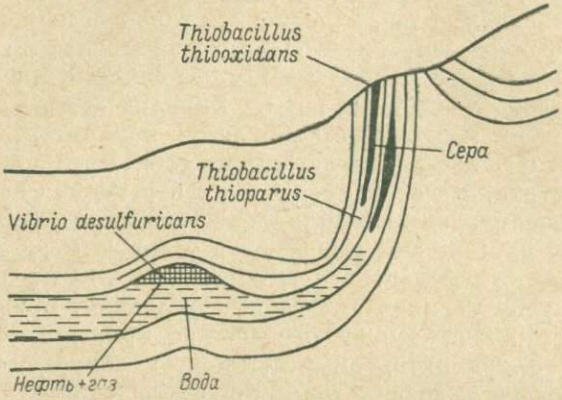


Рис. 32. Схема участия различных групп микроорганизмов в образовании и разрушении эпигенетического серного месторождения Шор-Су (Кузнецов и др., 1962).

а нефть служит источником органического вещества для развития сульфатредуцирующих бактерий. В процессе их жизнедеятельности выделяется сероводород. Исследования показывают (Кузнецов и др., 1962), что скорость его образования достигает примерно 0,2 мг/л в сутки. Сероводород поднимается к поверхности и в условиях сравнительно хорошей аэрированности окисляется серобактериями до свободной серы, которая откладывается на стенках трещин в горных породах. Изотопный анализ серы, т. е. определение S^{32} и S^{34} и их соотношения, свидетельствует о том, что сера, возникшая таким путем, является «облегченной» по сравнению с серой сульфатов, гипса и др. Это служит доказательством биогенного ее формирования, поскольку известно, что микроорганизмы в процессе жизнедеятельности потребляют преимущественно легкие изотопы серы.

Рис. 33. Схема микробиологических процессов, приводящих к образованию серных месторождений (Кузнецов и др., 1962).

Механизм образования серы сингенетических месторождений, по-видимому, аналогичен рассмотренному. В илах водоемов сероводород может формироваться или путем разложения белка отмерших живых организмов гнилостными бактериями, или в результате процессов сульфатредукции. Сероводород близ поверх-

ности водоемов окисляется до свободной серы, которая затем опускается на дно и перекрывается осадочными накоплениями. На рис. 33 приведена схема микробиологических процессов, обусловливающих образование эпигенетических и сингенетических месторождений серы.

Весьма активная роль принадлежит бактериям и в разрушении месторождений серы. Установлено, что в окислительных условиях сера окисляется до серной кислоты, которая, действуя на вмещающие породы, определяет формирование целой гаммы вторичных сульфатных минералов. На примере Гаурдакского месторождения серы (Туркменская ССР) выявлено, что окисление осуществляется тионовыми бактериями (Thiobacillus thiooxidans), которые для развития требуют кислую среду, а в качестве источника углерода используют CO_2 (т. е. являются автотрофными микроорганизмами).

Интересен процесс разрушения (окисления) сульфидных месторождений, т. е. сульфидных руд. Вопрос об окислении сульфидов имеет большую практическую важность как при поисках месторождений гидрохимическими методами, так и при разведке и разработке месторождений, поскольку в отдельных случаях процессы окисления могут быть интенсивными. В связи с этим проблеме окисления сульфидных руд посвящено много работ и среди них — классическая монография С. С. Смирнова (1955).

С. С. Смирнов и некоторые другие геологи полагают, что окисление сульфидных руд является чисто химическим процессом. В окислении участвует свободный кислород, реакции идут по схеме

$$\underset{\text{Халькозин}}{4Cu_2S} + 9O_2 \longrightarrow 4CuSO_4 + 2Cu_2O;$$

$$\underset{\text{Халькопирит}}{CuFeS_2} + 4O_2 \longrightarrow CuSO_4 + FeSO_4.$$

Кроме того, окисление может происходить под воздействием сульфата окиси железа по схеме

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

С. С. Смирнов указывает, что окисленный сульфат железа может рассматриваться как один из важнейших факторов в процессе переработки сульфидного материала. Его значение в качестве поставщика кислорода в различные горизонты зоны окисления, в том числе в наиболее глубокие, трудно переоценить.

Однако исследования микробиологов показали, что в процессах окисления сульфидных минералов большая роль принадлежит микроорганизмам. Среди них главными являются тионовые бактерии, именно вид Thiobacillus ferrooxidans. Наличие этих бактерий зависит от pH и Eh среды, от присутствия сульфидов и соединений закисного железа. Оптимально микроорганизмы развиваются при величине pH 2—4, при pH 4,5 развитие

прекращается. Наиболее благоприятны для бактерий условия сильно аэрированной среды (высокие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала). T. ferrooxidans принадлежат к автотрофным микроорганизмам. Необходимую энергию они черпают за счет окисления закисного железа до окисного. Реакция идет по схеме

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Нужные для этой реакции серная кислота и сульфат железа образуются в процессе химического окисления пирита или марказита по схеме

$$FeS_2 + H_2O + 3{,}5O_2 \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Окисления $FeSO_4$ до $Fe_2(SO_4)_3$ химическим путем в кислой среде почти не происходит, поэтому первая из приведенных реакций в основном вызывается действием T. ferrooxidans. Единственным источником углерода для бактерий служит углекислота воздуха.

Поскольку в процессе жизнедеятельности бактерий T. ferrooxidans образуется $Fe_2(SO_4)_3$ — энергичный окислитель сульфидов, — естественно, что скорость окисления сульфидных руд намного возрастает в присутствии этих бактерий. Опыты, поставленные микробиологами в стерильных условиях и при наличии T. ferrooxidans (рис. 34), показали, что под воздействием бактерий за то же самое время окисляется в 10—30 раз больше сульфидной руды по сравнению со стерильной (лишенной бактерий) пробой.

На основании микробиологических работ, касающихся бактериального окисления сульфидов, С. И. Кузнецовым и др. (1962) составлен следующий ряд минералов, поддающихся окислению под действием T. ferrooxidans: пирит (FeS_2), марказит (FeS_2), пирротин (FeS), халькопирит ($CuFeS_2$), борнит (Cu_5FeS_4), ковеллин (CuS), халькозин (Cu_2S), тетраэдрит ($3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$), молибденит (MoS_2). Так как T. ferrooxidans требуют для развития сернокислую среду, а H_2SO_4 образуется в большом количестве при окислении пирита, то распространение этих бактерий тесно связано с распространением указанного минерала, а количество последнего в том или ином месторождении играет громадную роль в степени интенсивности окисления месторождения.

Большое значение бактерий T. ferrooxidans в окислении сульфидных руд дает возможность использовать их для целей выщелачивания меди, цинка и других металлов из бедных руд или отвалов руды. Обрабатывая отвалы (или бедную руду) водой, в которой созданы все условия для развития T. ferrooxidans, металлы переводят в раствор, а затем из раствора они тем или иным методом осаждаются.

Круговорот азота и гидрогеохимические процессы. Круговорот азота охватывает реакции синтеза сложных азотистых соединений и реакции минерализации органических азотсодержа-

щих веществ до различных минеральных форм азота (рис. 35). Круговорот состоит из четырех этапов.

Первый этап — это фиксация молекулярного азота, т. е. связывание свободного газообразного азота воздуха и превращение его в вещества белковой природы. Осуществляется процесс микробами, которые носят название азотфиксаторов. Известно, что за счет азотфиксаторов в почву поступает около 60—75% азота от общего его содержания в почве, в связи с чем существенно пополняется азотный фонд почвы. Азотфиксаторы подразделяют на две

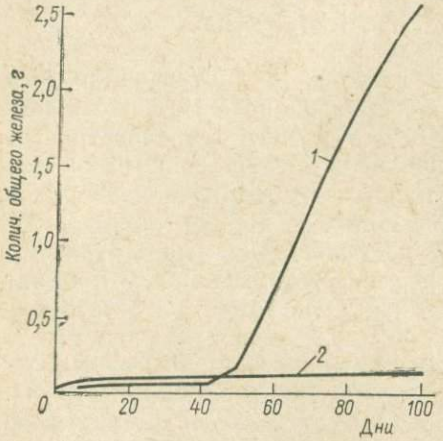


Рис. 34. Окисление пирита бактериями, найденными в водах Бингемского каньона (Кузнецов и др., 1962).

1 — заражение бактериями произведено на 31-й день после начала опыта; *2* — контроль.

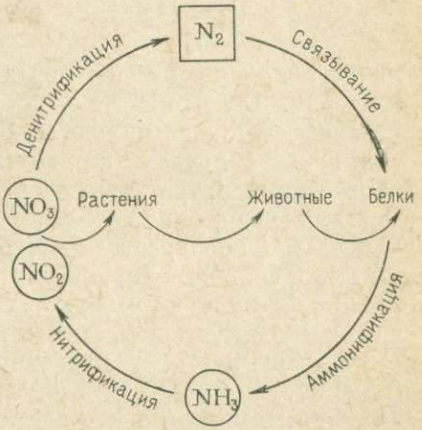


Рис. 35. Круговорот азота (Буланов, Колешко, 1969).

группы: свободно живущие (классическим примером являются аэробные микробы азотбактер) и симбиотические, вступающие в сожительство с высшими растениями (к ним принадлежат клубеньковые бактерии, чаще всего встречающиеся на корнях бобовых растений). Механизм азотфиксации изучен недостаточно. Данные последних лет свидетельствуют о том, что фиксация молекулярного азота является сложным многоступенчатым процессом, тесно связанным с дыханием микробов.

Второй этап в круговороте азота — это аммонификация белковых соединений. В почве на долю азота белка приходится около 99% от всего запаса азота; белок образуется азотфиксаторами, его вносят отмирающие растения и животные, он попадает вместе с удобрениями (навоз) и т. д. Но растения не могут усваивать азот белка, им необходим минеральный азот. Разложение белка выполняют микроорганизмы аммонификаторы, представленные многочисленными видами. Процесс разложения весьма сложный, многоступенчатый, приводит сначала к образованию аминокислот. Последние в аэробных условиях могут быть полностью разрушены

до CO_2, H_2O и NH_3, а в анаэробных разрушаются частично, но одним из продуктов и в этом случае является NH_3.

Третий этап преобразования азота — это нитрификация, суть которой заключается в окислении аммония до азотистой, а затем до азотной кислот. Бактерии нитрификаторы, осуществляющие процесс, принадлежат к числу аэробных автотрофных форм. Реакции идут в две стадии по схеме

$$NH_3 \xrightarrow{+H_2O+\text{м. о.}^*} HNO_2 + 65{,}6 \text{ ккал};$$

$$HNO_2 \xrightarrow{+H_2O+\text{м. о.}} HNO_3 + 20{,}9 \text{ ккал}.$$

За счет выделяющейся энергии развиваются нитрифицирующие бактерии. Бактерии эти строго специализированы, источниками углерода для них являются CO_2 и карбонаты. Распространены они во всех почвах, где обусловливают очень важный процесс образования нитратных солей, нужных растениям. Установлено, что для нитрифицирующих бактерий необходимо определенное количество кислорода и влаги, поэтому специальная обработка почвы (вспашка, боронование), способствующая поглощению влаги и циркуляции воздуха, оказывает благоприятное воздействие на их жизнедеятельность.

Четвертый этап в круговороте азота — это процесс денитрификации. Он выражается в восстановлении нитратов до нитритов, аммиака, молекулярного азота и осуществляется бактериями денитрификаторами, относящимися преимущественно к анаэробным организмам. Реакции протекают по схеме

$$2HNO_3 \longrightarrow 2HNO_2 \longrightarrow 2HNO \longrightarrow NH_2OH \longrightarrow NH_3 \longrightarrow N_2.$$

Для почв денитрификация (достигающая конечной стадии — выделения свободного азота) имеет отрицательное значение, так как превращает азот в форму, которая не усваивается растениями. Основными условиями денитрификации являются плохая аэрированность почв и переувлажнение.

Гидрогеохимическое значение реакций биогенного круговорота азота заключено в серии превращений, которые претерпевают водорастворимые соединения азота. Прямое их воздействие приводит в зависимости от условий среды к накоплению в природных водах или NH_4^+ (анаэробная обстановка), или NO_3^- (аэробные условия). Глубоких изменений в химическом составе воды эти превращения не вызывают, поскольку они затрагивают компоненты, не являющиеся главными в химическом составе воды. Однако косвенная роль микробиологических реакций, связанных с круговоротом азота, в гидрогеохимических изменениях оказывается также весьма важной: процесс биохимической аммонификации белковых соединений приводит к образо-

* М. о. — условное обозначение микроорганизмов.

ванию кроме аммиака различных окси- и аминокислот, которые способны давать со многими полиметаллами хелаты, имеющие высокую подвижность в водных растворах. В ряде случаев аммонификация сопровождается выделением углекислого газа, значение которого в химии природных вод показано выше достаточно подробно.

* * *

Обобщая изложенный материал, можно сделать следующие выводы:

1. В верхних оболочках Земли (в биосфере), где источником вещества природных вод служат горные породы с их ионно-солевым комплексом и газы надземной и подземной атмосфер, живые организмы (а среди них преимущественно микроорганизмы) являются прямыми или косвенными участниками всех сложных превращений, характеризующих систему порода — вода — газ — живое вещество.

2. Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности (ферменты и пр.) обусловливают разрушение и возможность полного или частичного перехода в раствор практически всех твердых минералов литосферы.

3. Микроорганизмы, определяя процесс минерализации органического вещества отмерших живых существ, переводят в раствор ряд органических соединений и, поскольку минерализация сопровождается мощным газообразованием с выделением таких агрессивных газов, как CO_2, O_2, H_2S и др., усиливают растворяющую способность природных вод по отношению к горным породам; аналогичную функцию выполняют и некоторые другие живые организмы.

4. Газообразные продукты, имеющие источником не биохимические процессы (в частности, термокаталитические), в верхних геосферах также вовлекаются в биогенные круговороты (например, CH_4 окисляется при помощи соответствующих бактерий до CO_2, сероводород вулканических районов — до серной кислоты и т.д.). В результате и таким путем образуются агрессивные компоненты природных вод, повышающие их растворяющую способность.

5. Формирующаяся при активном участии биогенного фактора система природная вода — растворенное вещество развивается в верхних геосферах также при определяющей роли живых организмов: микроорганизмы обусловливают процесс преобразования морских и океанических вод в иловые и поровые растворы; с жизнедеятельностью микроорганизмов связаны восстановительные обстановки в недрах литосферы, где благодаря этому возникает система вода — растворенное вещество специфического состава; деятельности живых существ обязано карбонатное равновесие, играющее огромную роль в поверхностных и неглубоко залегающих подземных водах Земли, и т. д.

6. Поскольку выявлено громадное влияние на поведение многих химических элементов биогенного фактора и установлено

участие живого вещества (прямое или косвенное) в большинстве гидрогеохимических процессов, современная гидрогеохимия должна, очевидно, в значительной мере опираться на биохимию, микробиологию и биологию. В следующей главе при рассмотрении основного равновесия природных вод (вода — растворенное вещество) показано значение живых организмов в миграции отдельных компонентов, составляющих это равновесие.

Глава VIII

«РАВНОВЕСИЕ» ВОДА — РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД. ХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ

§ 1. Главные, или макрокомпоненты

Классификация растворенных в воде веществ может быть построена на основе различных признаков. Геохимической является классификация, учитывающая соотношение распространенности химических элементов в земной коре и растворимости их природных соединений, поскольку оба признака зависят преимущественно от строения элементов.

К главным относятся анионогенные и катионогенные элементы, имеющие высокие кларки (принадлежащие к I, II и III декадам таблицы кларков В. И. Вернадского) и характеризующиеся хорошей растворимостью природных соединений *. Это Na^+, (K^+), Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, (CO_3^{2-}). Они всегда присутствуют в природных водах, и содержания их могут достигать очень больших величин. Поступление их в раствор связано с многообразными процессами взаимодействия порода — вода, газ — вода; значительную роль играют биогенные факторы (см. главы V—VII).

Формы миграции макрокомпонентов зависят от концентрации раствора. По Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту (1968), можно говорить о трех основных типах растворов:

1. Разбавленные растворы с ионной силой $\mu \simeq 0{,}05$. В них макрокомпоненты присутствуют в виде простых ионов: Na^+, (K^+), Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- — и сложных: SO_4^{2-}, HCO_3^-, (CO_3^{2-}).

2. Растворы типа океанической воды, т. е. с концентрацией около 35 г/л и ионной силой $\mu \simeq 0{,}7$. В них часть макрокомпонентов образует ионные пары. Из расчетов следует, что свободные

---

* Такое определение было дано в 50-е годы М. Г. Валяшко.

ионы (неассоциированные) при $t = 25°$ С и pH 8,15 составляют (в % от общего содержания каждого компонента): Na^+ — 99, K^+ — 99, Mg^{2+} — 87, Ca^{2+} — 91, SO_4^{2-} — 54, HCO_3^- — 69, CO_3^{2-} — 9, Cl^- — 100. Цифры показывают, что в океанической воде свыше 30% SO_4^{2-} и HCO_3^- и 90% CO_3^{2-} образуют ионные пары — $[CaHCO_3]^+$, $[CaCO_3]$, $[MgHCO_3]^+$, $[MgCO_3]$, $[CaSO_4]$, $[MgSO_4]$ и т. д. Обращает внимание, что Cl^-, K^+ и Na^+ содержатся практически нацело в виде свободных ионов.

3. Концентрированные растворы (крепкие рассолы). В них степень ассоциированности макрокомпонентов значительно возрастает. В качестве примера можно привести рассол оз. Дип-Спрингс (Калифорния), сумма растворенных веществ в котором составляет 322 г/л, ионная сила рассчитанная — 9,26, фактическая — 4,5. В виде свободных ионов присутствуют (в % от общего содержания каждого компонента): Na^+ — 54, K^+ — 85, SO_4^{2-} — 24, HCO_3^- — 33, CO_3^{2-} — 13, Cl^- — 100, по Ca^{2+} и Mg^{2+} данных нет. Цифры свидетельствуют о том, что в рассоле остается очень мало двухвалентных анионов и натрия; все они затрачиваются на образование заряженных или незаряженных ионных пар. И только хлор на 100% и калий на 85% содержатся в виде свободных ионов.

Таким образом, по мере роста концентрации растворов форма миграции макрокомпонентов сильно усложняется, и следует считать, что различия между разбавленными растворами природных вод и рассолами носят не только количественный, но и качественный характер. В рассолах присутствуют самые разнообразные ионные пары, нередко нейтральные (незаряженные), в связи с чем ионная сила (фактическая) рассолов обычно более низкая, чем показывают расчеты, основанные на данных о концентрации макрокомпонентов и величине их заряда. Падает миграционная способность отдельных ионов, поскольку часть их как бы теряется, превращаясь в другие соединения.

Особенности миграции макрокомпонентов могут быть рассмотрены на статистических кривых, построенных М. Г. Валяшко. Эти кривые, полученные в результате обработки огромного фактического материала, отражают роль отдельных компонентов в природных водных растворах в зависимости от концентрации (минерализации) последних.

Из рис. 36 видно, что ионы х л о р а мигрируют весьма свободно. Относительное их содержание увеличивается с ростом минерализации воды. Примерно после значения минерализации 5 г/л хлор становится первым преобладающим анионом природных вод и сохраняется таковым вплоть до крепких рассолов. Содержания его в связи с этим варьируют в широких пределах — от единиц миллиграммов на 1 л (пресные воды) до первых сотен граммов на 1 л (рассолы).

Причины свободной миграции ионов хлора следующие: 1) у хлора фактически отсутствует барьер растворимости, так как

с главными катионами он образует весьма хорошо растворимые соединения: NaCl — 360 г/л; $MgCl_2$ — 545, $CaCl_2$ — 745 г/л (в дистиллированной воде при нормальных условиях); 2) у ионов хлора нет и биохимического барьера, так как растения и микроорганизмы их не потребляют, а животные хотя и используют (в виде NaCl), но не связывают, а выделяют вместе с экскрементами; 3) хлор мигрирует в растворах самой различной концентрации (вплоть до крепких рассолов) в виде свободного иона Cl^-; 4) хлор

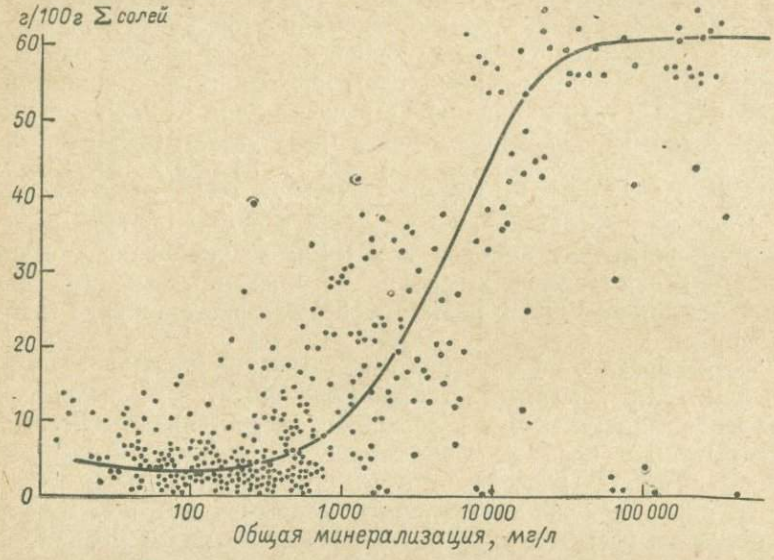


Рис. 36. Относительное (весовое) содержание ионов хлора в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

принадлежит к числу отрицательно гидратирующихся ионов, т. е. он разупорядочивает структуру воды и понижает структурное давление раствора. Разупорядочивающий эффект способствует высокой подвижности ионов хлора в водном растворе, а вследствие понижения структурного давления они легко удерживаются в растворе и на больших глубинах, где характерны высокоминерализованные, преимущественно хлоридные, подземные воды.

Необходимо подчеркнуть, что решающими в свободной миграции ионов хлора являются два первых фактора (т. е. отсутствие барьеров растворимости и биохимического); прочие факторы лишь усиливают действие первых двух.

Миграционная кривая сульфатного иона (рис. 37) свидетельствует о том, что примерно до минерализации 3—4 г/л относительная роль его в растворе увеличивается. Затем после четко выраженного максимума, когда SO_4^{2-} является первым преобладающим компонентом природных вод, его содержание резко уменьшается, и в крепких рассолах он практически имеет очень

небольшое значение. Количество SO_4^{2-} колеблется (в отличие от хлора) не слишком широко — от единиц миллиграммов на 1 л до первых десятков, чаще до первых единиц граммов на 1 л. Известны бессульфатные (или почти бессульфатные) подземные воды. Они характеризуются высокой минерализацией и развиты преимущественно в районах нефтяных месторождений. Некоторым распространением пользуются также высокосульфатные, преимущественно поверхностные, воды.

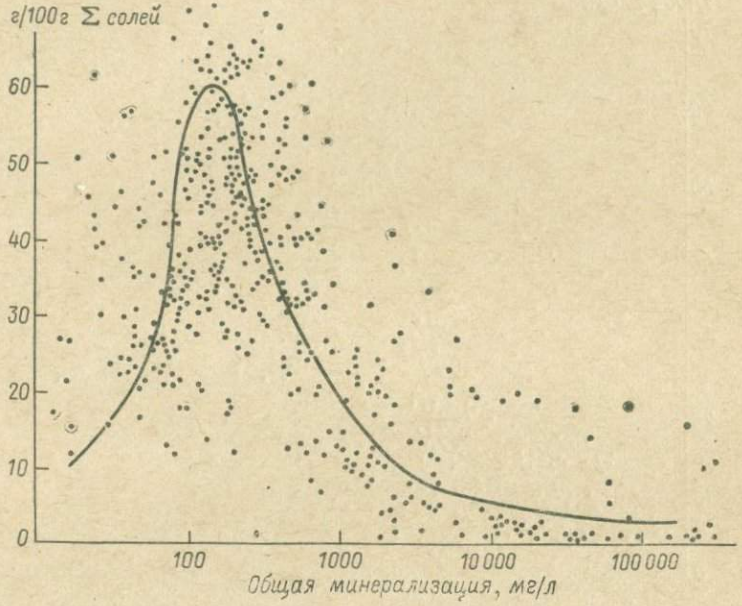


Рис. 37. Относительное (весовое) содержание сульфатного иона в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

Миграционная кривая сульфатного иона может быть расшифрована следующим образом: 1) у него четко выражен щелочноземельный барьер, обязанный сравнительно низкой растворимости $CaSO_4$, составляющей 2 г/л (в дистиллированной воде при нормальных условиях); 2) биохимический барьер — восстановление сульфатов до H_2S сульфатредуцирующими микроорганизмами — препятствует свободной миграции SO_4^{2-} в условиях анаэробной среды и в присутствии скопления органических соединений (например, нефти и горючего газа); 3) SO_4^{2-} имеет четко выраженную склонность к образованию ионных пар по мере роста минерализации воды, что также уменьшает концентрацию ионов SO_4^{2-} в растворе; 4) ионы SO_4^{2-} относятся к числу положительно гидратирующихся и повышают структурное давление раствора, поэтому они хорошо мигрируют в растворах, формирующихся преимущественно в поверхностных и приповерхностных условиях,

нахождение же их в растворе на больших глубинах затруднено совместным действием биохимического барьера и явления положительной гидратации.

Таким образом, сульфатный ион характеризуется затрудненной миграцией вследствие наличия барьеров растворимости и биохимического. Прочие факторы лишь усиливают действие этих барьеров.

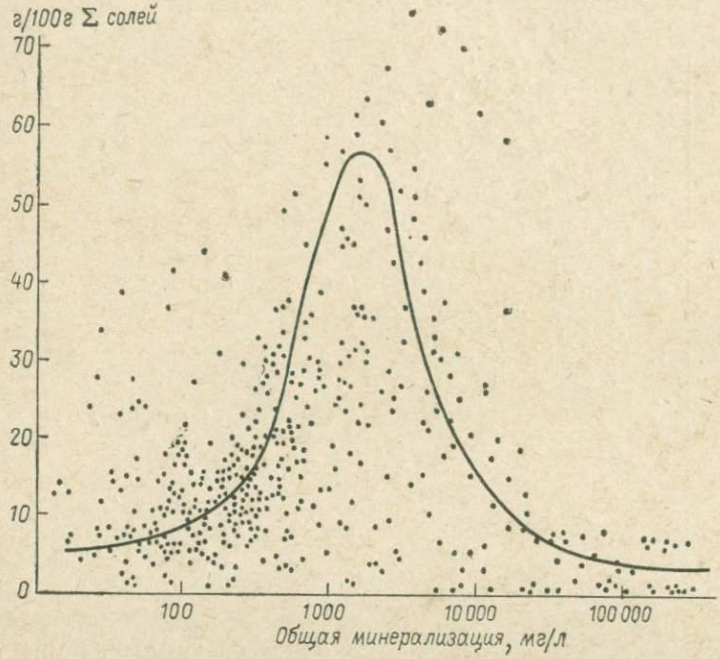


Рис. 38. Относительное (весовое) содержание гидрокарбонатного и карбонатного ионов в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

Миграция гидрокарбонатного (и карбонатного) иона еще более затруднена, чем сульфатного (рис. 38). На графике видно, что максимум HCO_3^-, когда эти ионы являются первыми преобладающими, устанавливается при минерализации до 0,5 г/л, после чего их относительная роль в растворе резко падает. Содержание HCO_3^- обычно не превышает первых десятков, реже сотен миллиграммов на 1 л, в особых случаях, преимущественно в поверхностных водах, достигает десятков граммов на 1 л; CO_3^{2-} присутствует в природных водах в еще более низких количествах.

Причины весьма затрудненной миграции гидрокарбонатного и карбонатного ионов следующие: 1) у HCO_3^- и CO_3^{2-} отчетливо выражен щелочноземельный барьер, растворимость $CaCO_3$ — $6{,}94 \cdot 10^{-3}$ г/л (в дистиллированной воде при нормальных условиях); 2) биохимический барьер влияет на поведение гидрокарбонатного

и карбонатного ионов в связи с зависимостью их от CO_2 — сдвиг карбонатного равновесия в ту или иную сторону увеличивает или уменьшает содержание этих ионов; 3) склонность HCO_3^- и CO_3^{2-} к образованию ионных пар по мере роста минерализации раствора снижает концентрацию этих ионов; 4) оба компонента относятся к числу положительно гидратирующихся ионов и повышают структурное давление раствора, вследствие чего, так же как и сульфатный ион, они наиболее свободно мигрируют в поверхностных и

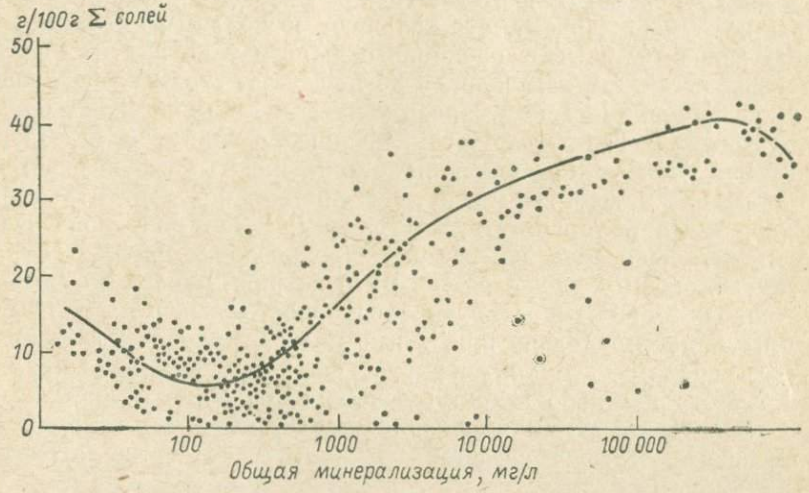


Рис. 39. Относительное (весовое) содержание иона натрия в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

приповерхностных растворах, а в недрах нахождение их значительных количеств в водном растворе затруднено.

В целом необходимо подчеркнуть, что, подобно хлору и сульфатному иону, особенности миграции гидрокарбонатного и карбонатного ионов определяются главным образом наличием барьеров растворимости и биохимического. Значение биохимического барьера в данном случае очень велико, так как содержание гидрокарбонатного иона в природных водах зависит от количества в них CO_2, которое регулируется в основном живыми организмами.

Миграционная кривая, отражающая поведение ионов н а т р и я (рис. 39), похожа на кривую хлора и свидетельствует о свободной их миграции. Подобно хлору, относительное содержание натрия все время возрастает (исключая очень пресные воды) вслед за повышением минерализации. Первым преобладающим катионом натрий становится при минерализации около 1 г/л и остается таковым в рассолах и крепких рассолах. Однако в очень крепких рассолах относительная роль натрия падает и он обычно уступает первое место кальцию. Такие рассолы называются хлоридно-кальциевыми. Содержание натрия в природных водах

колеблется от нескольких миллиграммов на 1 л до десятков и первых сотен граммов на 1 л.

Характер миграционной кривой ионов натрия можно объяснить следующими факторами: 1) у ионов натрия практически отсутствует барьер растворимости, поскольку с главными анионами они образуют соли, растворимость которых составляет: Na_2CO_3 — 215 г/л, Na_2SO_4 — 194, NaCl — 360 г/л (в дистиллированной воде при нормальных условиях). Лишь в области крепких рассолов, когда достигается предел растворимости NaCl, натрий уступает первое место кальцию, поскольку растворимость $CaCl_2$ равна 745 г/л; 2) сорбционный барьер у натрия не играет заметной роли, так как энергия поглощения натрия в общем невелика; 3) биохимический барьер у натрия также не имеет большого значения, вследствие того что, подобно хлору, он не задерживается живыми организмами; 4) склонность к образованию ионных пар у натрия выражена лишь при высоких концентрациях раствора, что не препятствует его миграции в виде иона Na^+ в широком диапазоне изменения минерализации природных вод (исключая очень крепкие рассолы); 5) натрий принадлежит к числу положительно гидратирующихся ионов, но энергия гидратации его мала. Поскольку при повышенных и высоких концентрациях природных вод он мигрирует совместно с хлором (являющимся отрицательно гидратирующимся ионом), суммарный эффект гидратации этой пары оказывается отрицательным со всеми вытекающими отсюда следствиями (см. особенности миграции ионов хлора).

Таким образом, натрий характеризуется свободной миграцией в широком диапазоне концентрации природных водных растворов, что определяется в основном отсутствием у него барьеров растворимости и биохимического. Проявление барьера растворимости в области очень крепких рассолов сразу же сказывается на снижении относительной роли натрия в химическом составе воды. Все прочие факторы оказывают лишь дополнительное действие на поведение натрия и в целом тоже не препятствуют свободной его миграции.

Несмотря на то, что к а л и й распространен так же широко, как и натрий (кларки их 2,5%), и соли калия — хлоридные, сульфатные и карбонатные — имеют высокую растворимость (соответственно 340, 111 и 1117 г/л), миграция ионов калия в природных водах резко отличается от поведения натрия (рис. 40). На графике видно, что относительная роль калия в формировании солевого состава вод с ростом минерализации непрерывно снижается, причем наиболее резко в интервале минерализации до 3 г/л. Количество калия в водах обычно не превышает 4—5 г/л, чаще 1 г/л и составляет 4—10% от содержания натрия.

Особенности поведения калия можно объяснить следующим образом: 1) калий имеет очень четко выраженный биохимический барьер, так как весьма интенсивно потребляется и связывается

живым веществом, — он влияет на фотосинтез, водный, углеводный, азотный и фосфорный обмены, концентрируется в листьях, а также в семенах и плодах, усиливает водоудерживающую способность протоплазмы и, следовательно, препятствует завяданию растений, у животных входит в состав крови, молока, оказывает тормозящее действие на нервную систему и т. д.; 2) у калия хорошо выражен сорбционный барьер — он имеет сравнительно

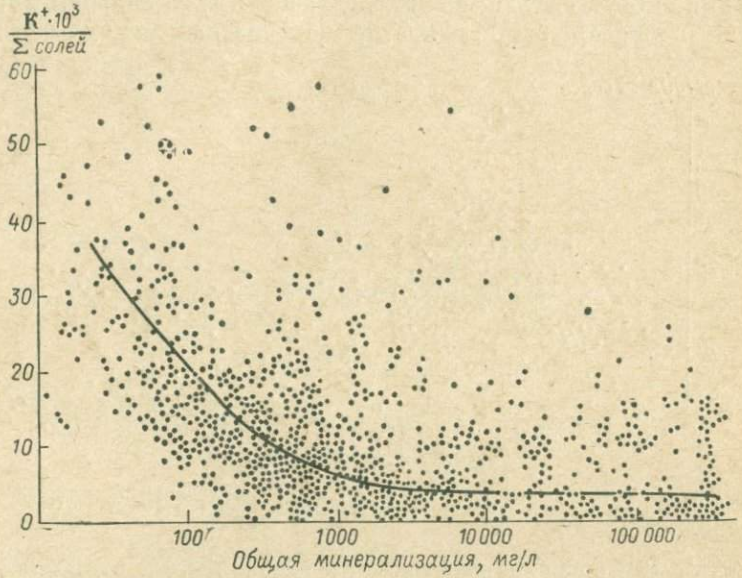


Рис. 40. Относительное (весовое) содержание иона калия в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1962).

высокую энергию поглощения, легко переходит в адсорбированное состояние, а затем и в кристаллическую решетку глин, в которых прочно связывается; наиболее часто калий входит в состав гидрослюд.

Роль биохимического и сорбционного барьеров у калия настолько велика, что целиком определяет особенности его миграции, весьма затрудненной в зоне гипергенеза. Способность калия мигрировать в природных водах любых концентраций в виде свободных ионов, а также принадлежность его к отрицательно гидратирующимся ионам не оказывают существенного влияния на его поведение в водном растворе.

Миграционная кривая, отражающая поведение ионов к а л ь ц и я (рис. 41), свидетельствует о том, что этот компонент мигрирует аналогично гидрокарбонатному иону: его относительная роль в природных водах максимальна при минерализации около 0,5 г/л, когда кальций является первым преобладающим катионом. С ростом минерализации его значение падает. Однако у кривой есть

еще одна ветвь (показанная пунктиром), говорящая о том, что в рассолах кальций мигрирует весьма свободно. Благодаря этому содержание кальция в природных водах колеблется в широком диапазоне — от нескольких миллиграммов на 1 л до первых сотен граммов на 1 л, и он дважды оказывается главным преобладающим катионом — в пресных водах и весьма крепких рассолах.

В качестве основных причин, обусловливающих поведение кальция, могут быть названы следующие: 1) у кальция хорошо выражен барьер растворимости (карбонатный и сульфатный),

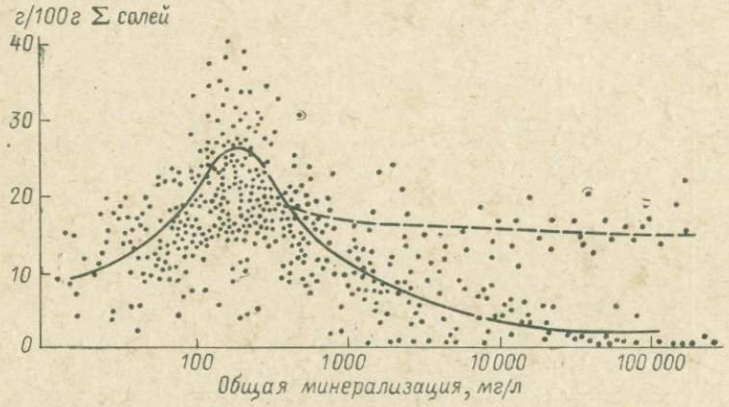


Рис. 41. Относительное (весовое) содержание иона кальция в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

в связи с чем он подвижен только в разбавленных растворах. Однако его подвижность резко возрастает в рассолах и крепких рассолах, когда минимально содержание карбонатного и сульфатного ионов, а кальций связан с хлором и из-за очень высокой растворимости хлоридов кальция барьер растворимости у него практически исчезает; 2) у кальция имеется сорбционный барьер — он характеризуется высокой энергией поглощения и интенсивно сорбируется отрицательно заряженными коллоидами горных пород; 3) у кальция очень четко выражен биохимический барьер — он является главным элементом живого вещества, принимает участие в азотном и углеводном обменах растений, входит в ткани и органы высших растений, играет исключительно важную роль в строении скелета, состоянии центральной нервной системы, составе крови и т. д. животных и человека; 4) кальций склонен к образованию ионных пар по мере роста минерализации водного раствора, что снижает концентрацию ионов Ca^{2+}; 5) затрудняет миграцию кальция принадлежность его к положительно гидратирующимся ионам, повышающим структурное давление раствора. Однако когда кальций находится совместно с хлором, то суммарный эффект гидратации связан с особенностями поведения последнего.

Все перечисленные факторы обусловливают затрудненную миграцию кальция в условиях поверхности и близ поверхности Земли. На больших глубинах главный фактор, определяющий весьма свободную миграцию кальция, — отсутствие барьера растворимости.

М а г н и й по распространенности в земной коре близок к кальцию (кларки их 2,35 и 3,25% соответственно). Растворимость его солей с главными анионами выше, чем растворимость солей кальция ($MgSO_4$ — 360 г/л, $CaSO_4$ — 2,0, $MgCO_3$ — 0,27, $CaCO_3$ — $6{,}94 \cdot 10^{-3}$ г/л). Несмотря на это, в химическом составе природных вод магний играет подчиненную роль (рис. 42): он индифферентно

Рис. 42. Относительное (весовое) содержание иона магния в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

относится к увеличению минерализации воды, весьма редко бывает первым преобладающим катионом, и содержание его колеблется от единиц миллиграммов на 1 л до первых десятков, чаще единиц граммов на 1 л.

Причины особого поведения магния заключаются в следующем: 1) у магния весьма велико стремление к формированию вторичных минералов — магниевых силикатов, доломитов и пр., поскольку, являясь очень мелким катионом, он образует энергетически выгодные постройки — кристаллические решетки с минимумом свободной энергии, при этом магний уходит из раствора; 2) большое значение имеет биохимический барьер — магний поглощают и усваивают растительные организмы, так как он участвует в фотосинтезе, влияет на фосфорный и белковый обмены, дыхание и т. д.; 3) сорбционный барьер также препятствует свободной миграции магния, поскольку он обладает сравнительно высокой энергией поглощения; 4) магний весьма склонен к образованию ионных пар по мере увеличения концентрации раствора; 5) магний — положительно гидратирующийся ион с высокой энергией гидратации, вследствие чего он сильно повышает структурное давление раствора и сохранение его значительных количеств в виде Mg^{2+} на глубине в растворенном состоянии затруднено.

Все перечисленные факторы не благоприятствуют подвижности магния в водной среде и хорошо объясняют подавленную его миграцию.

Рассматривая совмещенные миграционные кривые анионов и катионов (см. рис. 17, *а*, *б*), можно убедиться в том, что по первым преобладающим компонентам пресные воды принадлежат к гидрокарбонатно-кальциевым, солоноватые — к сульфатно-кальциевым или натриевым, соляные и рассольные — к хлоридно-натриевым; крепкие рассолы нередко являются хлоридно-кальциевыми. Другими словами, с повышением минерализации в химическом составе воды постоянно сменяются все более и более растворимые солевые комбинации, образованные главными компонентами.

Усредненные обобщающие миграционные кривые отражают общую закономерность в изменении химического состава природных вод при увеличении их минерализации. Они показывают как бы «норму поведения» отдельных компонентов, обусловленную их строением (внутренними факторами миграции). В конкретной обстановке существования природных вод наблюдаются отклонения от нормы, поскольку на поведение компонентов большое влияние наряду с внутренними оказывают и внешние факторы миграции (в качестве примера см. рис. 18, на котором отражено поведение главных ионов в грунтовых водах Прикаспийской низменности).

§ 2. «Второстепенные» компоненты *

К «второстепенным» относятся компоненты, характеризующиеся или высоким кларком, но низкой растворимостью природных соединений, или небольшим кларком, но сравнительно хорошей растворимостью солей. «Второстепенными» принято считать азотистые соединения (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-), железо, алюминий, кремнекислоту и органические вещества. Они всегда присутствуют в природных водах, но содержание их обычно невелико, вследствие того что один из определяющих признаков у них подавлен.

Азотистые соединения поступают в раствор преимущественно за счет микробиологических процессов и деятельности человека. Ион аммония образуется при разложении белка животных и растительных организмов под воздействием бактерий аммонификаторов. В результате гидролитического расщепления конечного продукта распада белковых веществ — аминокислот — выделяется аммиак. Реакция идет по схеме

$$R{-}CHNH_2{-}COOH + H_2O \longrightarrow R{-}CHOH{-}COOH + NH_3.$$

Ион аммония неустойчив. В присутствии свободного кислорода под влиянием бактерий нитрификаторов аммоний переходит сначала в нитриты, а затем в нитраты:

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO^- + 2H_2O; \quad 2NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2NO_3^-.$$

* Термин не очень удачен, но он подчеркивает, что в отличие от главных эти компоненты присутствуют в природных водах в подчиненном количестве.

Содержание азотистых соединений в природных водах в среднем составляет десятые, реже целые единицы миллиграммов на 1 л. Обогащены ионами аммония воды нефтяных месторождений, в которых количество NH_4^+ нередко превышает 100 мг/л. Много (до первых сотен миллиграммов на 1 л) ионов NO_3^- в районах развития месторождений селитры, а также в подземных водах тех участков, где почвы интенсивно удобряются азотистыми веществами (содержание NO_3^- может достигать 2—3 г/л и более).

Поскольку азотистые соединения образуются в ряде случаев за счет разложения белка различных отходов (человека и животных), а последние являются благоприятной средой для развития болезнетворных микроорганизмов, азотистые соединения служат косвенными показателями загрязнения природных вод. Ионы NH_4^+ и NO_2^- свидетельствуют о свежем загрязнении. Ион NO_3^- — конечный продукт окисления азота — говорит о «старом» загрязнении вод.

В последние годы установлено, что содержание NO_3^- в питьевых водах свыше 50 мг/л вызывает заболевание крови у детей и животных (молодняка), а постоянная интоксикация нитратами даже в небольших дозах приводит к нарушению обмена веществ.

Железо широко распространено в земной коре (около 4,2% по весу). Поступление его в раствор связано: 1) с окислением (химическим, биохимическим и электрохимическим) сульфидных руд, содержащих железо; 2) с выветриванием (под влиянием CO_2 и воды) различных ферро- и феррисиликатов.

Железо мигрирует в природных водах в ионной форме, молекулярной и коллоидной. Содержание ионов железа лимитируется величиной pH. Известно, что при pH 2,5 (и выше) окисное железо (Fe^{3+}) неустойчиво и выпадает в осадок. Закисное железо (Fe^{2+}) становится неустойчивым при pH 6,5. Вследствие того что природные воды имеют чаще всего нейтральную или слабощелочную реакцию, содержание ионного железа в них обычно не превышает первых единиц миллиграммов на 1 л. Только в особо сильнокислых водах (развитых в зонах окисления сульфидных руд и в районах молодого вулканизма) количество ионного железа может достигать нескольких граммов на 1 л.

По данным С. А. Брусиловского, одной из очень важных форм миграции железа является истинно-растворенная гидроокись его — $Fe(OH)_3$. Растворимость $Fe(OH)_3$ не зависит от величины pH и достигает многих миллиграммов на 1 л. Также повышенную растворимость имеют хелаты — органо-минеральные комплексы.

Железо необходимо всем живым организмам, оно играет важную физиологическую роль, влияя на фотосинтез, участвуя в кроветворении (гемоглобин содержит железо) и других окислительно-восстановительных процессах. В связи с этим выделяются особые железистые минеральные лечебные воды, количество железа в которых превышает 20 мг/л. Содержание железа в питьевых водах не должно быть более 0,3 мг/л.

Алюминий — весьма распространенный металл, его кларк составляет 7,45%. В природные воды он поступает в процессе выветривания (под влиянием CO_2 и воды) различных силикатов; в последних ему принадлежит очень большая роль, аналогичная кремнию.

Алюминий характеризуется постоянной валентностью, что обусловливает сравнительную простоту его миграции. Низкая величина pH выпадения гидроокиси алюминия, равная 4,1—4,3, определяет слабую водную миграцию его в ионной и молекулярной формах. Содержания его обычно не превышают долей миллиграмма на 1 л. Несколько лучше мигрирует алюминий в коллоидной форме и в виде хелатов. Повышенные концентрации алюминия (до 1 г/л и более) известны в кислых водах районов молодого вулканизма и зон окисления сульфидных руд.

В том или ином количестве алюминий поглощается всеми растениями, однако это не приводит к усилению его водной миграции, так как после минерализации остатков организмов алюминий снова соединяется с кремнеземом, образуя практически нерастворимые глинистые минералы.

Кремнекислота весьма широко распространена в земной коре. Кремний — второй по распространенности (после кислорода) элемент, его кларк составляет 26,0%. Однако из-за низкой растворимости SiO_2 содержание кремния в природных водах обычно очень невелико.

Источником SiO_2 в природных водах являются кварц и силикаты. Живые организмы содержат кремний в среднем в количестве 0,2%. Известны животные и растения концентраторы кремния: диатомовые водоросли, хвощи, злаки и др., много кремния в хвое ели. Для некоторых районов (влажные тропики, северные озера, богатые диатомовыми водорослями, и пр.) характерен интенсивный биологический круговорот кремния.

В водном растворе SiO_2 образует слабую кремниевую кислоту, диссоциирующую по схеме

$$H_4SiO_4 \rightleftarrows H^+ + H_3SiO_4^-.$$

Содержание форм H_4SiO_4 и $H_3SiO_4^-$ зависит от величины pH раствора. Из табл. 31 видно, что в слабощелочных и нейтральных водах присутствует недиссоциированная кремнекислота. Вследствие низкой растворимости среднее ее содержание в природных водах составляет 10—20 мг/л. Только в сильнощелочных водах кремнекислота мигрирует в ионной форме ($H_3SiO_4^-$), в связи с чем в содовых озерах, содовых водах нефтяных месторождений и пр. количество ее может достигать сотен миллиграммов на 1 л.

Самые высокие содержания кремнекислоты обнаружены в гейзерах, так как растворимость ее увеличивается с повышением температуры. Так, в гейзерах Йеллоустонского парка (США) присутствует около 600 мг/л кремнекислоты. При выходе воды гейзеров на поверхность Земли вследствие понижения темпера-

Таблица 31

Зависимость содержания различных форм кремнекислоты от величины pH раствора (% молей) (Алекин, 1970)

Форма	pH		
	7	9	10
H_4SiO_4	99,9	87,7	41,5
$H_3SiO_4^-$	0,1	12,3	58,5

туры обычно SiO_2 выпадает и образуются мощные кремнистые туфы.

Миграционная кривая (рис. 43) свидетельствует о том, что наибольшая относительная роль в природных водах принадлежит

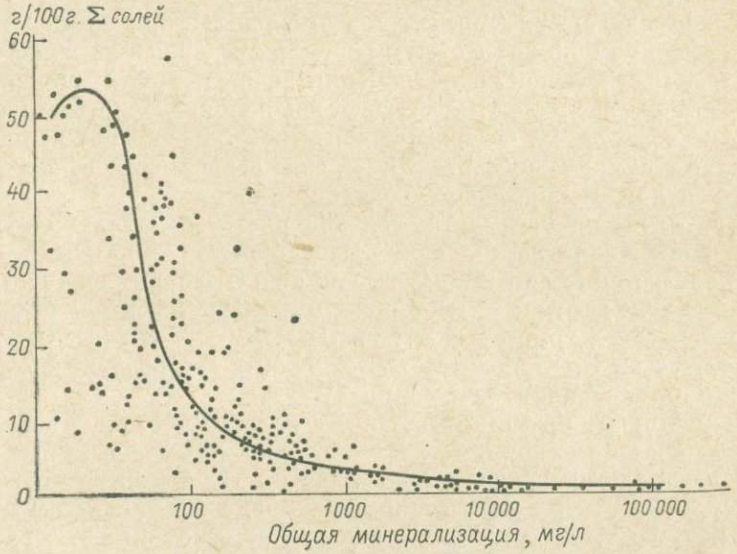


Рис. 43. Относительное (весовое) содержание кремнекислотного иона в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации (Валяшко, 1954).

кремнекислоте при низкой минерализации вод ($<$0,1 г/л). В связи с этим в очень пресных водах гумидных областей она нередко составляет значительную часть минерализации воды и иногда даже $H_3SiO_4^-$ является главным (первым) анионом.

Кремнекислота оказывает физиологическое (лечебное) действие на человеческий организм. В настоящее время выделяют минеральные кремнистые воды, содержащие более 50 мг/л H_4SiO_4 +

+ $H_3SiO_4^-$. Такие воды применяются при лечении кожных, желудочно-кишечных заболеваний и травм.

Органические вещества имеют очень сложный химический состав. В природных водах известны гумины и битумы, на долю которых приходится основная часть органики (80—90%); фенолы, низкомолекулярные жирные кислоты, вещества белковой природы, углеводороды нефтяного типа, нафтеновые кислоты и пр.

Органические соединения поступают в водные растворы преимущественно за счет биохимических процессов. Последние можно разделить на две группы: 1) распад отмерших растительных и животных организмов, дающий начало сложным органическим веществам, с гигиенической точки зрения безвредным; 2) разложение промышленных и бытовых отходов — такие вещества являются благоприятной средой для развития некоторых болезнетворных микроорганизмов и поэтому недопустимы в питьевых водах; косвенными показателями их присутствия служат ионы аммония, азотистой и азотной кислот, сероводород и др.

Ввиду сложности определения отдельных форм органических соединений обычно находят суммарное их содержание, характеризующееся величиной окисляемости. Окисляемость измеряется количеством кислорода, требующегося на окисление всего органического вещества, содержащегося в воде. Различают перманганатную и бихроматную окисляемость в зависимости от применяющегося для ее определения окислителя.

Окисляемость природных вод измеряется величинами от первых единиц миллиграммов на 1 л O_2 до первых сотен. Самые высокие количества (сотни миллиграммов на 1 л) характерны для подземных вод нефтяных месторождений. Повышенные величины окисляемости в грунтовых и поверхностных водах (десятки миллиграммов на 1 л O_2) свидетельствуют о их загрязнении сточными водами или питании за счет болот.

В настоящее время выяснено, что некоторые слабоминерализованные подземные воды, богатые органикой, имеют лечебные свойства и относятся к числу минеральных. По характеру содержащихся органических веществ выделяют два типа минеральных вод: а) с битумами, нафтеновыми кислотами и фенолами; б) с гуминовыми, жирными кислотами и фенолами. Предельные концентрации органических соединений, позволяющие считать воду лечебной минеральной, не установлены.

§ 3. Микрокомпоненты

К микрокомпонентам относится большинство элементов, участвующих в строении Земли. Из-за низкой величины кларка и нередко плохой растворимости природных соединений эти элементы не играют существенной роли в химическом составе вод. По А. П. Виноградову, средние их содержания обычно не более

1 мг/л; только в особых условиях количества их могут оказаться повышенными и даже высокими.

В природных водах микрокомпоненты распространены и изучены неодинаково. Ниже рассматриваются те из них, которые представляют гидрогеохимический интерес, более или менее хорошо изучены и важны в практических целях. Такими компонентами являются I, Br, F, B, Li, Sr, радиоактивные элементы, элементы рудообразующих минералов *.

Й о д — типичный рассеянный элемент (принадлежит к VI декаде таблицы кларков В. И. Вернадского). Он образует сравнительно мало минералов, к которым относятся лауторит — $Ca(IO_3)_2$, дитцеит — $Ca(IO_3)_2 \cdot CaCrO_4$, маршит — CuI и др. Все эти минералы не дают скоплений и представляют лишь минералогический интерес.

По А. П. Виноградову, основным источником йода природных вод является океан, где его содержится $5 \cdot 10^{-6}$%. Из океанической воды он извлекается двояким путем: 1) водоросли, губки, кораллы и другие организмы активно концентрируют йод, при отмирании их он может выщелачиваться водами из осадочных пород, богатых органикой, поскольку присутствует в организмах главным образом в виде хорошо растворимых соединений; 2) часть йода из океана попадает в атмосферу и вместе с атмосферными осадками поступает в почвы и растения. Йод легко адсорбируется органическими веществами и минеральными коллоидами почв, вследствие чего в почвах в 20—30 раз больше йода, чем в материнских породах; из почв йод извлекается поверхностными и подземными водами.

Таким образом, особенности гидрогеохимии йода тесно связаны с ролью в его поведении живого вещества. Благодаря этому йод, являющийся химическим аналогом хлора, по миграции в природных водах очень резко от него отличается. Водная миграция хлора в основном определяется высокой растворимостью его солей и отсутствием биохимического барьера, вследствие чего с увеличением минерализации воды относительное содержание хлора в растворе возрастает. Несмотря на то, что йодиды растворимы еще лучше, чем хлориды, роль йода с ростом минерализации, наоборот, падает (рис. 44). Это, по-видимому, объясняется огромной ролью в геохимии йода биохимического барьера: йод извлекается из раствора живыми организмами, препятствующими его свободной миграции.

Содержание йода в природных водах колеблется от сотых и тысячных долей до 100 мг/л и более. Больше всего йода в водах нефтяных месторождений, что обычно связывают с процессами накопления его в илах, богатых органическими соединениями.

---

* Элементы рудообразующих минералов составляют содержание особой дисциплины — поисковой гидрохимии. В данной книге для примера охарактеризовано лишь несколько таких элементов.

Однако известны воды нефтяных месторождений, количество йода в которых весьма мало. Бедны йодом рассолы и крепкие рассолы соляных озер, а также в некоторых районах крепкие рассолы глубоких частей осадочных отложений артезианских бассейнов. По М. Г. Валяшко, это объясняется улетучиванием (сублимацией) свободного йода, образующегося в результате окисления йодидов кислородом воздуха. Улетучивание йода имеет место как в соляных озерах, так и в тех солеродных бассейнах, которые дали начало крепким рассолам осадочных отложений. Оно связано

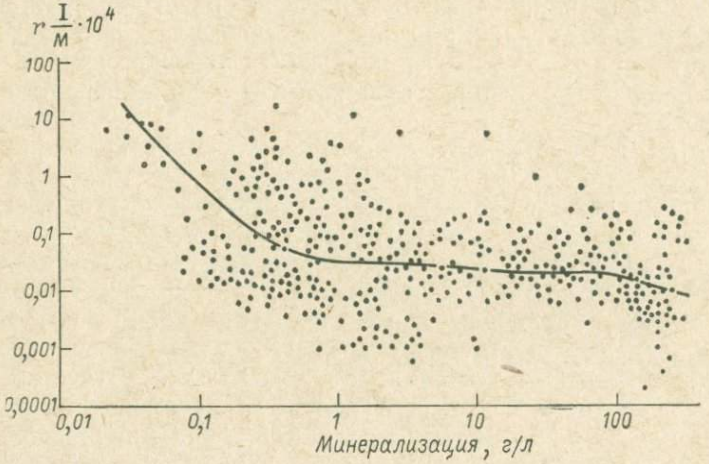


Рис. 44. Относительное (весовое) содержание иона йода в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации.

с процессами испарительной концентрации озерных и морских вод в условиях аридного климата.

Йод необходим для животных и человека, он входит в состав гормона щитовидной железы — тироксина, оказывающего большое влияние на обмен веществ. При недостатке йода щитовидная железа вырабатывает мало тироксина, что приводит к понижению окислительных процессов, ослаблению углеводного и азотного обменов, задерживанию в организме воды и хлоридов, падению содержания кальция и фосфора в крови. В результате развивается заболевание людей и домашних животных — «эндемический зоб». Эндемический зоб распространен в районах, где растительная пища содержит в 1,5—3 раза меньше йода, чем в районах, где болезнь отсутствует. Это связано с низким количеством йода в почвах и характерно для горных районов, удаленных от океана, для равнинных районов с влажным климатом и сильновыщелоченными подзолистыми и болотными почвами.

Вследствие большого значения йода для человека выделяют лечебные минеральные йодные воды, содержащие свыше 5 мг/л I^-. Высокоминерализованные воды можно считать йодными только

в том случае, если при разведении до концентрации, допускающей их применение для питьевого лечения (12—15 г/л), содержание в них йода будет превышать 5 мг/л.

Поскольку йод не образует «твердых» скоплений в земной коре, а применяется он в народном хозяйстве весьма широко, добыча его осуществляется из подземных вод (в основном в районах нефтяных месторождений). В связи с этим выделяют так называемые йодные промышленные воды, количество йода в которых должно превышать 18 мг/л.

Б р о м принадлежит к V декаде таблицы кларков В. И. Вернадского. Так же как и для йода, для него характерно очень небольшое число природных минералов: бромаргирит — AgBr, йодобромит — Ag(Br·I·Cl), эмболит — Ag(Cl·Br) и бромистый аммоний — NH_4Br. Эти минералы нигде не дают скоплений и представляют лишь минералогический интерес.

Основным источником брома является океан (а в океане бром имеет преимущественно ювенильное происхождение). Количество брома в океанической воде составляет $6{,}6 \cdot 10^{-3}\%$. При концентрировании воды содержание брома увеличивается (табл. 32).

Таблица 32

Количество брома в океанической воде при ее концентрировании (Валяшко, 1962)

Минерализация воды, г/1000 г	Содержание NaBr, г/1000 г	Осаждающийся минерал
131,4	0,25	Гипс
275,27	0,59	Галит
325,76	2,72	Эпсомит
327,6	Нет данных	Сильвин
345,5	3,9	Карналит
371,46	5,99	Начало эвтоники

Из океанической воды бром извлекается следующими путями: 1) минеральные адсорбенты илов поглощают бром в ионной и молекулярной формах, вследствие чего он присутствует в осадочных породах (главным образом в глинистых), откуда может выщелачиваться водами; 2) при седиментации бром захороняется в осадочных толщах вместе с погребенными водами — в солеродных бассейнах количество его может быть очень высоким и зависит от степени концентрирования воды; 3) бром концентрируется некоторыми организмами океана (водорослями, губками, кишечнополостными) и сорбируется органическим веществом илов. Формы соединений, которые бром образует с органическими веществами, не изучены. Есть предположение, что эти соединения прочны и плохо растворяются водой.

Бром является не только химическим, но и гидрогеохимическим аналогом хлора, так как пути рассеивания и концентрации

у них близки. Однако известны процессы, разделяющие хлор и бром. Среди них самым мощным можно считать галогенез. Вследствие более высокой растворимости природных бромидов, чем хлоридов (NaBr — 905 г/л, NaCl — 360 г/л в дистиллированной воде и при нормальных условиях), галогенные отложения, как правило, обеднены бромом по сравнению с океанической водой, тогда как остаточная рапа (маточный рассол), наоборот, обогащена бромом.

На графике, характеризующем поведение брома в зависимости от минерализации воды, видно, что кривая имеет две ветви (рис.45).

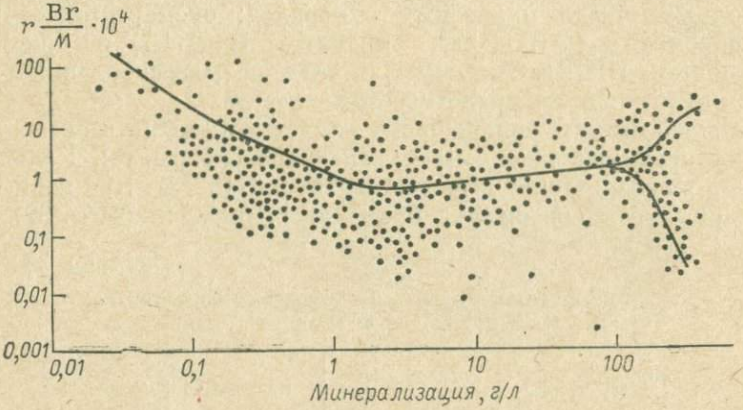


Рис. 45. Относительное (весовое) содержание иона брома в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации.

Одна из них (верхняя) свидетельствует об увеличении относительной роли брома в растворе с ростом минерализации воды (так же ведет себя и хлор); другая (нижняя) показывает резкое уменьшение относительной роли брома в крепких рассолах. Различное поведение брома объясняется особенностями условий формирования воды: верхняя ветвь отвечает (для крепких рассолов) остаточной рапе, нижняя — водам выщелачивания галогенных отложений. При низких значениях минерализации воды бром также несколько отличается от хлора, поскольку относительная роль его в растворе (в интервале от 0 до 3 г/л) снижается; возможно, это связано с извлечением брома из раствора живыми организмами, что препятствует свободной его миграции.

Содержание брома в природных водах колеблется от сотых и десятых долей миллиграмма на 1 л до 5—7 г/л. Самые высокие величины характерны для остаточной рапы солеродных бассейнов, захороненной в толще осадочных отложений, для вод нефтяных месторождений, а также для рапы некоторых соляных озер. Бром имеет большое народнохозяйственное значение. Добыча его осуществляется главным образом из подземных вод. Воды считаются

промышленными бромными, когда количество Br^- в них превышает 250 мг/л.

Брому принадлежит огромная роль в жизни человека, поскольку он регулирует высшую нервную деятельность. Выделяются лечебные минеральные бромные воды, содержание брома в которых более 25 мг/л. Так же как и для йода, при использовании высокоминерализованных бромных вод для лечения следует учитывать количество брома в них, оставшееся после разбавления рассола (до минерализации 12—15 г/л).

Ф т о р по распространенности близок к хлору и аналогичен ему по химическим свойствам, но из-за плохой растворимости фторидов кальция фтор мигрирует значительно хуже, чем хлор.

Поступление фтора в природные воды связано: 1) с горными породами, в которых главная часть атомов фтора входит в состав фосфоритов, меньшая — в состав турмалина, слюд, флюорита и других минералов; 2) с кислыми вулканическими дымами, которые содержат HF, попадающую с атмосферными осадками в почвы и воды; 3) с живым веществом — известно, что у животных основное количество фтора сосредоточено в зубах, перьях, волосах и костях, но обнаружен он также в мышечной, нервной тканях и железах.

Фтор мигрирует в природных водах в виде простого иона F^- и образует комплексные ионы. Содержание его мало зависит от общей минерализации воды, а определяется преимущественно ее химическим составом. Поскольку растворимость NaF составляет 42 г/л, CaF_2 — 0,016 г/л (при 20° С в дистиллированной воде), фтор хорошо мигрирует в мягких щелочных водах и весьма плохо — в жестких. Количество фтора в природных водах колеблется от сотых и десятых долей до 100 мг/л и более. Известны воды, содержащие фтора несколько граммов на 1 л. Богаты фтором воды районов современного и древнего вулканизма, а также районов, где широко развиты фосфориты. В процессе испарительной концентрации фтор нередко накапливается в рапе содовых озер.

Фтор играет очень большую роль в жизни человека и животных. Если его присутствует в воде $<0{,}5$ мг/л, то развивается болезнь зубов — кариес. Это заболевание характерно для районов с влажным климатом, сильновыщелоченными почвами и маломинерализованными водами. Избыточное количество фтора ($>1{,}5$ мг/л) также вызывает заболевание зубов — флюороз, поражающий и людей, и домашних животных. Флюороз распространен в районах проявления вулканизма, а также на территориях, где имеются месторождения фосфоритов.

Б о р находится в V декаде таблицы кларков В. И. Вернадского. Известно 95 минералов бора, из которых преобладающая часть принадлежит к боратам, меньшая часть — к боросиликатам и боралюмосиликатам. Бораты (среди них бура — $Na_2B_4O_7 \times \times 10H_2O$, ашарит — $MgHBO_3$ и др.) приурочены к галогенно-

осадочным отложениям, боросиликаты и боралюмосиликаты — к магнезиальным и известковым скарнам.

Источником бора в природных водах служат: 1) горные породы — соленосные отложения и скарны, в глинистых породах может присутствовать бор, сорбированный из морской воды; 2) вулканические дымы; 3) живое вещество, поскольку бор — важный биоэлемент и его среднее содержание в живом веществе составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Формы миграции бора зависят от величины pH среды. По М. Г. Валяшко, при pH 1—6 бор мигрирует в форме ортоборной

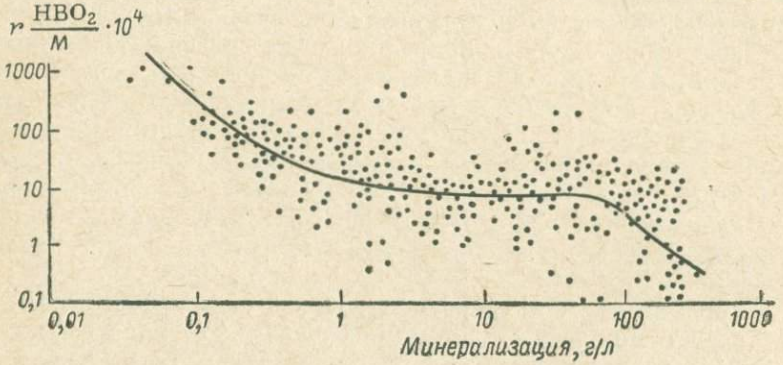


Рис. 46 Относительное (весовое) содержание иона бора в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации.

кислоты (H_3BO_3), при pH 7—11 — в форме тетра-, пента-, гекса- и других полиборных кислот, при pH 12—14 — в форме метаборной кислоты (HBO_2). Поскольку натриевые соли борных кислот имеют сравнительно высокую растворимость (например, $Na_2B_4O_7$— 26 г/л), а кальциевые и магниевые — низкую, бор хорошо мигрирует в щелочных водах и значительно хуже — в жестких. На рис. 46 видно, что миграционная кривая бора отражает тенденцию уменьшения его относительной роли в природных водах с ростом минерализации воды. По-видимому, это можно объяснить, во-первых, связью бора с живыми организмами, уводящими его из раствора, а во-вторых, увеличением жесткости воды (т. е. количества кальция) при росте ее минерализации.

Содержание бора в природных водах колеблется от единиц миллиграммов на 1 л до первых единиц граммов на 1 л. Наиболее богаты бором щелочные воды нефтяных месторождений, воды минеральных источников в районах современного и древнего вулканизма, рапа некоторых соляных озер.

Бор играет очень большую роль в жизни растений. Он влияет на синтез, превращения и передвижения углеводов и фосфора. Известны болезни растений, связанные с дефицитом и избытком бора. В районах с влажным климатом, как правило, и почвы,

и воды бедны бором, поэтому здесь широко применяются борные удобрения. Избыток бора в водах вызывает у животных борные токсикозы — заболевания желудочно-кишечного тракта, легких, почек и мозга. Медь является антагонистом бора в организме, поэтому подкормка медными солями снижает заболеваемость животных.

Литий принадлежит к рассеянным элементам (находится в V декаде таблицы кларков В. И. Вернадского). Литийсодержащие минералы преобладают среди магматических пород, в осадочных породах их значительно меньше.

Источником лития в природных водах являются: 1) магматические горные породы; 2) осадочные породы, в которых литий присутствует главным образом в сорбированном состоянии, сорбированным литием наиболее богаты глинистые отложения.

Содержания лития в природных водах колеблются от долей до 100—200 мг/л. По данным К. Е. Питьевой (1968), максимальные количества лития известны в рассолах хлоридно-кальциевого состава.. Водам, богатым литием, долгие годы приписывалось бальнеологическое значение. Считалось, что они могут быть использованы при лечении диатеза и подагры. В настоящее время такая роль литиевых вод отрицается.

Стронций по химическим свойствам весьма близок к кальцию, но сравнительно низкий его кларк (IV декада таблицы кларков В. И. Вернадского) определяет его гораздо меньшую роль в природных водах.

Источником стронция в природных водах являются горные породы: 1) магматические, главным образом пегматиты; 2) осадочные — гипсово-ангидритовые, где присутствует целестин ($SrSO_4$), и карбонатные, в которых содержится карбонат стронция — стронцианит ($SrCO_3$); 3) глинистые разности, в которых стронций находится в сорбированном состоянии. Кроме того, есть указания, что стронций извлекается из морской и океанической воды живыми организмами, концентрирующими его в своем теле.

Поведение стронция в растворе аналогично поведению кальция, поскольку для обоих катионов характерна сравнительно низкая растворимость карбонатных и сульфатных солей. Содержание стронция в природных водах колеблется от единиц миллиграммов на 1 л до 1,5—2 г/л. Самые высокие количества его отмечены в рассольных подземных водах глубоких частей артезианских бассейнов, а также в районах распространения изверженных и осадочных пород, обогащенных стронцием. В последних в связи с избыточностью стронция в питьевых водах, почвах и растениях у животных развивается так называемый «стронциевый рахит» (или уровская болезнь). Он выражается в искривлении позвоночника, выпадении зубов, размягчении костей и пр. Кости больных животных обычно содержат стронция в 5—8 раз больше, чем кости здоровых. Количество стронция в питьевых водах не должно быть >2 мг/л.

Весьма важен вопрос о содержании и распространении в водах радиоактивного изотопа стронция — Sr^{90}. Он является сравнительно долгоживущим элементом (период полураспада 27,7 года), испускает потоки электронов, которые на близких расстояниях поражают костную ткань и костный мозг. Изменяются нормальные структура и функция клеток, что приводит к серьезным нарушениям обмена веществ в тканях. В итоге развиваются опаснейшие болезни — рак крови и костей. Известно, что Sr^{90} попадает в организм главным образом при вдыхании радиоактивной пыли, но и питьевая вода может служить источником заражения. По нормам Sr^{90} в воде должно содержаться не более $4 \cdot 10^{-10}$ мг/л.

Радиоактивные элементы образуют четыре семейства: ториевое, нептуновое, урановое и актиниевое. Известно, что радиоактивными являются все элементы, у которых порядковый номер больше 83 (т. е. расположенные в таблице Менделеева после висмута). Кроме того, радиоактивны некоторые более легкие элементы: K, Rb и др. В настоящее время установлено несколько сотен изотопов радиоактивных элементов, но, за исключением урана, радия и тория, они получены в очень малых количествах.

В природных водах присутствуют U, Ra и Rn, Th, MsTh и Th, Ac и An. Кроме урана, радия и радона, прочие компоненты играют очень незначительную роль и почти не изучены.

У р а н имеет период полураспада $4{,}5 \cdot 10^9$ лет и характеризуется большим сродством к кислороду, поэтому он образует в природных условиях устойчивые окислы. Уран относится к VI декаде таблицы кларков В. И. Вернадского. Он связан с кислыми магмами, вследствие чего его относительно много в гранитоидах и очень мало в основных и ультраосновных породах. Известны вторичные месторождения урана, приуроченные к осадочным породам — углям и сланцам.

Обычно уран входит в виде изоморфной примеси в кристаллические решетки ряда минералов — циркона, монацита, ортита и др., иногда он образует самостоятельные минералы — браннерит, долоренцит и др. Часть урана находится в подвижной адсорбированной форме (катион уранил).

Источником урана в природных водах являются кислые изверженные породы и некоторые осадочные. Мигрирует уран в виде комплексного катиона уранила $(UO_2)^{2+}$, который по свойствам напоминает другие двухвалентные катионы. Уранил входит в состав весьма подвижных карбонатных комплексных анионов.

На миграцию урана большое влияние оказывает величина окислительно-восстановительного потенциала: он хорошо мигрирует в условиях окислительной обстановки, в связи с чем его содержание растет при повышении Eh среды (рис. 47). Это объясняется тем, что в окислительной обстановке уран представлен подвижной шестивалентной формой — уранилом. В бескислородной обстановке при наличии органических веществ и H_2S уранил восстанавливается до U^{4+}, соединения которого плохо

растворимы, вследствие чего U^{4+} практически неподвижен. Таким образом, уран имеет высокую контрастность миграции.

Содержание урана в природных водах колеблется от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-2}$ г/л. Фоновые количества обычно составляют $n \cdot 10^{-7}$—$n \cdot 10^{-5}$ г/л. Самые высокие содержания урана связаны с процессами испарительной концентрации в условиях аридной зоны. Уран в этих водах находится в виде легкоподвижных карбонатных комплексов $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. На участках урановых месторождений воды, почвы и отчасти живые организмы обогащены этим металлом, вследствие чего для поисков урановых месторождений наряду с другими используются и гидрохимические методы.

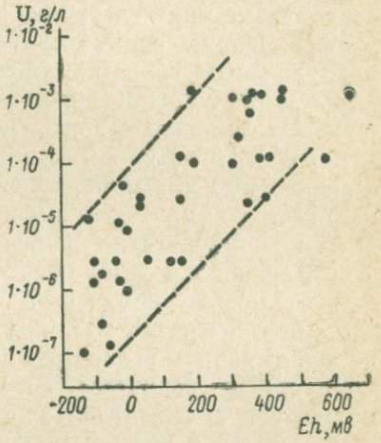


Рис. 47. Зависимость содержания урана в водах от величины окислительно-восстановительного потенциала (Токарев, Щербаков, 1956).

Как и другие элементы конца Периодической системы Менделеева, уран сильно ядовит. Поэтому его содержание в живом веществе $<10^{-6}\%$ (ниже кларкового). Живые организмы не усваивают уран, в связи с чем биологический круговорот не играет существенной роли в миграции урана. Из-за токсических свойств урана его предельное содержание в питьевых водах не должно превышать $5 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Радий является дочерним элементом урана, период полураспада его равен 1590 лет. В природе он находится в крайне рассеянном состоянии (XII декада таблицы кларков В. И. Вернадского), поэтому в земной коре воды не насыщаются радием и радиевые минералы не образуются. Известен лишь один радиевый минерал — радиобарит. Радий легко адсорбируется любыми адсорбентами — глинистыми минералами, торфами, углями, гумусом. Кроме того, какая-то часть его (Старик, 1961) находится в породах в составе поровых растворов, что связано с условиями образования радия: являясь дочерним элементом урана, при радиоактивном распаде последнего радий как бы выталкивается из кристаллических решеток минералов урана и переходит в поровый раствор.

Живое вещество содержит $n \cdot 10^{-12}$ радия (ниже его кларка), но известны растения, которые способны концентрировать этот металл в десятикратном количестве. Физиологическая роль радия изучена недостаточно. Опытные данные говорят о его положительном влиянии на горох, сахарную свеклу и др. По-видимому, это связано с его радиоактивностью.

В природные воды радий переходит за счет процессов адсорбционного обмена, диффузионного выщелачивания и извлечения из некоторых растительных организмов (после их отмирания).

По И. Е. Старику, для радия весьма большую роль играет процесс диффузионного выщелачивания, осуществляющийся из-за наличия разности концентраций радия в поровом растворе и воде, с которой соприкасается данная порода. Однако диффузионное выщелачивание радия сильно осложняется тем, что часть его находится в адсорбированном состоянии и количество адсорбированного радия в процессе диффузии постоянно меняется, так как меняется концентрация его в растворе. Все то, что способствует увеличению адсорбции радия: раздробленность породы, малая минерализация воды, бедность ее Са, Ва и т. д., — приводит к ухудшению условий диффузионного выщелачивания (поскольку поровые растворы обедняются радием) и, следовательно, к формированию природных вод с малым содержанием радия. Наоборот, в породах, бедных коллоидными минералами, соприкасающихся с водами высокой минерализации, которые содержат повышенные количества химических аналогов радия (Са, Ва), могут формироваться воды, богатые радием.

Содержание радия в водах колеблется от $n \cdot 10^{-14}$ до $n \cdot 10^{-8}$ г/л. Самые высокие количества его известны в районах урановых месторождений. Однако, как правило, между ураном и радием не наблюдается радиоактивного равновесия, поскольку условия миграции их различны. Выше было показано, что уран хорошо мигрирует в окислительной обстановке, т. е. в поверхностных и подземных водах, принадлежащих зоне активного водообмена. Но в этих водах обычно имеется сульфатный ион, препятствующий свободной миграции радия ввиду крайне низкой растворимости $RaSO_4$. Бессульфатными (или почти бессульфатными) нередко являются глубокие воды районов нефтяных месторождений. Радий в них может мигрировать активно, тогда как уран в условиях восстановительной обстановки глубоких недр очень мало подвижен.

Для человека радий — токсический элемент. В водах, используемых для питьевого водоснабжения, его содержание не должно превышать $5 \cdot 10^{-11}$ г/л.

Р а д о н — это газообразный дочерний продукт распада радия. По химическим свойствам он является благородным газом и не вступает ни в какие химические соединения. Радон подчиняется всем газовым законам. Коэффициент растворимости его в воде зависит от температуры, уменьшаясь с увеличением последней. При температуре 20° С и атмосферном давлении коэффициент растворимости равен 0,245 см³/мл. Период полураспада радона составляет 3,82 дня, следовательно, будучи отделенным от радия, он за один месяц распадается почти целиком.

За основную единицу измерения количества радона принимается кюри (1 Ки), т. е. количество радона, находящееся в состоя-

нии радиоактивного равновесия с 1 г чистого радия. Так как эта единица очень велика, то чаще употребляют эман, равный 10^{-10} Ки. Единицей для измерения концентрации радона служит 1 Махе, соответствующая 3,64 эмана.

Процесс миграции радона называется эманированием. Эманирование, т. е. выделение радона из породы в воду (или в воздух), определяется степенью разрушенности породы. Чем больше разрушена кристаллическая решетка минералов, т. е. чем больше в породе развита сеть капилляров, тем легче радон выделяется наружу. Максимальное количество радона, которое может выделиться из породы, определяется по формуле

$$Q = \frac{Kqp}{d} 10^3 \text{ (Ки/л)}, \qquad (40)$$

где K — коэффициент эманирования породы, равный отношению фактического количества радона к его количеству, находящемуся в равновесии с радием в 1 г породы; q — содержание радия в 1 г породы; d — плотность породы; p — пористость породы.

Содержание радона в водах (при данных температуре и давлении) зависит от количества радия в породах, коэффициента эманирования пород и скорости движения воды. А. М. Овчинников (1963) выделяет два возможных пути обогащения подземных вод радоном: 1) за счет повышенной концентрации радия в породах, как первично, так и вторично обогащенных этим элементом; 2) за счет больших коэффициентов эманирования сильно разрушенных пород. Источником радона в природных водах (кроме эманирующих пород) может быть радий, содержащийся в воде. Но в связи с очень малыми количествами радия в водах роль этого источника невелика.

Содержание радона в природных водах колеблется от единиц до тысяч эманов. Известно, что при наличии пород, обогащенных радием (в районах месторождений урана), воды могут содержать десятки тысяч эманов радона. При вторичном обогащении пород радием (в результате сорбции его осадочными отложениями) количество радона в водах достигает 2500—3000 эманов. При высоком коэффициенте эманирования пород (в зонах тектонических деформаций, корах выветривания) количество радона в водах составляет 100—150 эманов.

Воды, содержащие повышенные количества радона, относят к лечебным минеральным. Биологическое значение радона до сего времени не выяснено. Поэтому принятые в разных странах критерии для выделения радоновых минеральных вод различны. В СССР воды считаются лечебными при содержании Rn $\geqslant$ $\geqslant$ 50 эман/л.

Из элементов рудообразующих минералов ниже рассматриваются медь, цинк, свинец и др.

М е д ь является одним из наиболее хорошо гидрогеохимически изученных микрокомпонентов. Она находится в IV декаде таблицы кларков В. И. Вернадского.

Медь связана с умеренно кислыми гранитоидами, основными породами, реже — кислыми гранитами. Гипогенные минералы меди представлены почти исключительно сульфидами, среди которых наиболее часто встречаются халькопирит ($CuFeS_2$), халькозин (Cu_2S), ковелин (CuS) и борнит (Cu_5FeS_4); из окислов широко распространен куприт (Cu_2O). В зоне окисления медные минералы легко разлагаются, образуя вторичные сульфиды, окислы, гидроокислы, сульфаты, карбонаты, фосфаты, арсенаты, силикаты и другие гипергенные минералы.

Соединения одновалентной меди трудно растворимы, двухвалентная медь образует как легко-, так и труднорастворимые минералы.

Поведение меди в зоне гипергенеза определяется различной устойчивостью ее соединений в зависимости от pH—Eh среды. Из диаграммы устойчивости меди, по Р. Гареллсу, следует, что поле нахождения меди в виде Cu^{2+} ограничивается величиной Eh от 100 до 200 мВ при pH от 0 до 6. В условиях кислой среды при восстановительной обстановке характерна преимущественно одновалентная медь, образующая труднорастворимые сульфиды.

По данным Г. А. Голевой (1968), зависимость содержания меди в водах от величины минерализации отсутствует. В то же время отчетливо устанавливается связь с Eh—pH среды. Так, в сильнокислой среде и в окислительных условиях содержание меди может достигать свыше 1000 мкг/л, тогда как в щелочных водах и в восстановительной среде ее обычно не более 10 мкг/л.

Формы миграции меди изучены недостаточно. Известно, что она является активным комплексообразователем и поэтому находится в природных водах не только в виде простых ионов, но и в форме различных сложных неорганических и металлоорганических комплексов; нередко медь мигрирует в виде коллоидов. По Г. А. Голевой, в водах с величиной pH 6,3—8,5 мигрируют Cu^{2+} и $[CuCO_3]$ (нейтральные карбонатные комплексы); в водах с $pH < 5{,}4$ медь мигрирует главным образом в виде Cu^{2+} и $[CuSO_4]$. По мере увеличения минерализации воды, сопровождаемого возрастанием в воде хлоридных ионов, значительная часть меди может находиться в виде нейтральных $[CuCl_2]$ и положительно заряженных комплексов $[CuCl]^+$.

При окислении меди в медноколчеданных и полиметаллических месторождениях возможны следующие реакции:

$$CuFeS_2 + 4O_2 \longrightarrow CuSO_4 + FeSO_4;$$

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Основными осадителями меди из природных вод являются карбонаты кальция, гидраты окиси железа и марганца, ванадаты, кремнезем и сероводород, в связи с чем часто повышенные содержания меди не выходят за пределы территории развития рудных тел. Расстояния, на которые распространяются повышенные со-

держания меди от рудных тел, обычно не более первых сотен метров и только при благоприятных условиях достигают порядка километра. Благоприятные условия создаются в гумидных зонах, где воды имеют пониженные значения pH и обогащены органическим веществом, с которым медь образует хелаты, сравнительно хорошо растворимые. В большинстве случаев повышенные содержания меди используются как гидрохимический поисковый признак медноколчеданных руд.

Меди принадлежит важная роль в живых организмах. В растениях она способствует синтезу белков, стимулирует фотосинтез; повышенное ее содержание характерно для бобовых трав. В животных организмах медь принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, кроветворении, входит в состав ферментов. Известны болезненные явления дефицита и избытка меди как у растений, так и у животных. Поскольку медь тесно связана с живыми организмами, вокруг медных месторождений формируются хорошо выраженные ореолы в почвах и растениях, что позволяет при поисках медных месторождений наряду с гидрогеохимическими методами использовать биохимические. Содержание меди в питьевых водах должно быть не более 1 мг/л.

Ц и н к является в рудных месторождениях одним из наиболее распространенных элементов. Подобно меди, он находится в IV декаде таблицы кларков В. И. Вернадского.

Цинк связан с умеренно кислыми гранитоидами, реже — с основными и кислыми породами. Минералы цинка — сульфиды, сульфаты, окислы, карбонаты, фосфаты, силикаты и др.; кроме того, он присутствует в качестве изоморфных примесей. Наиболее часто цинк встречается в гидротермальных полиметаллических месторождениях в ассоциации с Pb, Cu, Cd, Ag, As, Sb, Ni, Mo, Co, Ba и др. Основной гипогенный минерал цинка — сфалерит (ZnS).

По данным Г. А. Голевой, содержание цинка в природных водах несколько увеличивается с ростом минерализации. Колеблется количество цинка в разных условиях pH и Eh среды: в резкокислых водах с $Eh > 500$ мВ его обнаружено до 1 мг/л; в нейтральных и слабощелочных водах при восстановительной обстановке его содержание снижается до 20 мкг/л и менее. Однако отмечены многочисленные случаи, когда в таких водах содержание Zn достигает сотен микрограммов на 1 л. Отсюда следует, что цинк может широко мигрировать как в кислых, так и в щелочных водах.

Цинк мигрирует преимущественно в виде простых ионов и сложных комплексных неорганических и металлоорганических соединений. Физико-химические расчеты форм миграции цинка показывают, что в водах с $pH < 4$ преобладают ионы Zn^{2+}; в водах с $pH > 5$ — сульфатные $[ZnSO_4]$ и хлоридные $[ZnCl^+, ZnCl_2]$ комплексы; в щелочных гидрокарбонатных водах наряду с Zn^{2+} могут присутствовать $[ZnOH]^+$ и $[Zn(OH)_2]$.

Реакция разложения сфалерита в зоне окисления сульфидных месторождений идет по схеме

$$2ZnS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2ZnSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

В присутствии пирита этот процесс значительно активизируется вследствие наложения электрохимического растворения.

Основными осадителями цинка (так же как и меди) являются карбонаты кальция, сероводород и сорбенты — гидраты окиси железа, двуокись марганца и тонкодисперсные глинистые минералы. Однако цинк имеет бóльшую протяженность миграции от рудного тела, чем медь, — до 1,5 км (иногда даже до 10—15 км). Эту величину водных ореолов рассеяния цинка А. А. Бродский объясняет способностью цинка к «переотложению». Так, в процессе взаимодействия сульфатов цинка с карбонатными породами формируется карбонат цинка — смитсонит:

$$RCO_3 + ZnSO_4 \longrightarrow ZnCO_3 \downarrow + RSO_4.$$

Под влиянием кислых вод с pH $< 6{,}2$ смитсонит способен растворяться с образованием сульфатов цинка и CO_2 по схеме

$$ZnCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O + CO_2.$$

В этой форме цинк может переноситься на некоторое расстояние дальше по потоку, пока вновь не выпадет из воды в виде смитсонита, и т. д.

Цинк является прямым гидрохимическим индикатором полиметаллических месторождений и косвенным — большинства сульфидных руд. Он образует аномалии в водах как непосредственно в районе рудных тел, так и в отдельных ореолах.

Цинк необходим и растениям, и животным. В растениях он участвует в углеводном и белковом обменах, способствует оплодотворению и росту семян, ускоряет фотосинтез и пр. В животных организмах он входит в состав фермента, регулирующего дыхание. Благодаря связи с живым веществом цинк накапливается в гумусовых горизонтах почв и поэтому при поисках месторождений цинка может быть использован и биохимический метод. Количество цинка в питьевых водах должно быть не более 5 мг/л.

С в и н е ц изучен хуже, чем медь и цинк. Он принадлежит к V декаде таблицы кларков В. И. Вернадского.

Свинец, так же как и цинк, связан с умеренно кислыми гранитоидами, реже — с основными и ассоциирует с Zn, Cu, Cd, As, Sb, Ni, Co, Mo и др. Минералы свинца разнообразны, но наибольшим распространением пользуется галенит (PbS). Свинцу присущи черты как халькофильного элемента, так и литофильного.

Встречаются преимущественно соединения двухвалентного свинца. Растворимость его природных соединений низкая. Наиболее растворимы $PbSO_4$ (42 мг/л) и $PbCO_3$ (1,1 мг/л). Слабая растворимость вторичных минералов свинца способствует устойчивости его сульфидов в зоне гипергенеза. Формы миграции свинца

в большей мере зависят от pH—Eh среды. Известно, что в зоне гипергенеза при pH < 6 и значительных колебаниях Eh свинец находится в форме двухвалентного катиона. При pH > 8 свинец образует $HPbO_2^-$ и PbO_2^{2-}, а также PbO_2 и $Pb(OH)_2$. Есть сведения, что свинец может мигрировать в коллоидной форме и в виде хелатов.

Разложение галенита в зоне окисления сульфидных руд происходит как в щелочных, так и в кислых водах в присутствии сульфатов железа и свободной серной кислоты по реакции

$$2PbS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2PbSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Поскольку растворимость $PbSO_4$ (англозита) мала, то в процессе окисления он не удаляется, а частично накапливается на поверхности окисляющихся сульфидов, замедляя тем самым их окисление.

Свинец легко сорбируется из водных растворов. Основными сорбентами свинца являются различные органические вещества, гидроокислы железа, алюминия, марганца, карбонатные, фосфатные и тонкодисперсные глинистые минералы. Процессы сорбции, так же как и низкая растворимость соединений, препятствуют миграции свинца.

Рассмотренные особенности свинца свидетельствуют о создании аномальных его концентраций преимущественно в районе рудных тел. Дальность его миграции обычно не превышает 500—600 м от рудного тела. Необходимо учесть, что нулевые содержания свинца еще не свидетельствуют об отсутствии месторождения свинцовых руд, так как при неблагоприятных условиях свинец может просто не перейти в водный раствор.

Свинец в небольшом количестве поглощается растениями, в связи с чем отмечается его биогенное накопление в почвах (в гумусовом горизонте). Для большинства животных и человека свинец ядовит (вызывает склероз, эндемические нервные заболевания). В районах свинцовых месторождений наблюдаются повышенные содержания свинца в почвах и растениях, вследствие чего возможны биогеохимические поиски свинцовых месторождений. Содержание свинца в питьевых водах не должно превышать 0,1 мг/л.

М о л и б д е н довольно широко распространен в природных водах и изучен сравнительно хорошо. Он находится в V декаде таблицы кларков В. И. Вернадского.

Молибден связан с кислыми и умеренно кислыми гранитоидами. В гипогенных условиях он ведет себя как сидерофильный элемент, в гипергенных — как литофильный. Главным гипогенным минералом молибдена является молибденит (MoS_2). В зоне окисления образуются вторичные минералы, представленные ферримолибденитом ($Fe_2[MoO_4]_3 \cdot 7H_2O$), новеллитом ($CaMoO_4$), вульфонитом ($PbMoO_4$) и др. Молибден имеет переменную

валентность; наиболее устойчивы его четырех- и шестивалентные соединения.

Изучение зависимости содержания Mo от pH вод показывает, что по мере увеличения pH количество Mo возрастает, и самые высокие его содержания отмечены в щелочных водах (сотни микрограммов на 1 л). Учитывая еще и Eh среды, можно сделать вывод, что наиболее благоприятные условия для миграции молибдена создаются при Eh 180—400 мВ и pH $\geqslant 5$; концентрация Mo при этом превышает 50 мкг/л. При понижении Eh молибден выпадает из раствора и его концентрации резко уменьшаются.

Молибден мигрирует в природных водах преимущественно в форме MoO_4^{2-}. Однако он образует также и коллоидные растворы, сложные комплексы и хелаты. В зоне окисления молибденит окисляется по следующим схемам:

$$2MoS_2 + 9O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2(MoO_2 \cdot SO_4) + 2H_2SO_4;$$

$$2MoS_2 + 9O_2 + 6H_2O \longrightarrow 2H_2MoO_4 + 4H_2SO_4.$$

В результате образуются хорошо растворимые соединения молибдена.

Поскольку процессы сорбции в поведении молибдена играют сравнительно небольшую роль (MoO_4^{2-} адсорбируется положительно заряженными коллоидами железа и алюминия), молибден может мигрировать на значительные расстояния от рудного тела, образуя аномалии. В водах гумидных областей Mo обычно перемещается на более далекие расстояния от рудных тел (в связи с образованием хелатов), чем в водах аридных районов, где на него влияют карбонатные коры выветривания. Свободная миграция молибдена позволяет считать его основным поисковым компонентом на молибденовые месторождения.

Молибден играет важную роль в азотном обмене растений и животных; особенно его много в бобовых растениях, которые в связи с этим (при участии бактерий) поглощают азот воздуха. Вследствие того, что Mo — биогенный элемент, возможны его поиски биогеохимическими методами. Содержание молибдена в питьевых водах (Mo^{2+}) не должно превышать 0,5 мг/л.

Бериллий — типичный рассеянный элемент. Он находится в VI декаде таблицы кларков В. И. Вернадского. Обычно бериллий встречается как незначительная примесь в различных минералах земной коры (главным образом в силикатах). Из тридцати известных собственных минералов только берилл имеет промышленное значение и добывается с давних времен.

Как правило, бериллиевые минералы характеризуются большой устойчивостью к агентам химического выветривания. Усиливаются процессы разложения бериллиевых минералов в присутствии сульфидов, благодаря чему в рудничных водах некоторых ртутных и медноколчеданных месторождений обнаружено до 200 мкг/л бериллия (при фоне около 0,5 мкг/л).

И в гипогенных, и в гипергенных условиях бериллий проявляет большую склонность к образованию комплексных соединений. Только в сильнокислых водах он мигрирует в виде двухвалентных катионов Be^{2+}. С увеличением pH он образует различные комплексы — со фтором, алюминием и другими элементами — и свободно мигрирует в щелочных средах. Одним из главных факторов, препятствующих миграции бериллия, является активная адсорбция его глинами (Голева, 1968).

Для растений бериллий безвреден, но для животных и человека весьма опасен, так как повышенные содержания его в пище способствуют образованию в организме растворимого фосфата бериллия. Последний выносится из организма, и таким способом бериллий «похищает» необходимый фосфор, вызывая ослабление костной ткани и приводя к заболеванию, которое носит название «бериллиевый рахит». Кроме того, многие соединения бериллия ядовиты, они могут стать причиной воспалительных процессов на коже, вызывать раздражения дыхательных путей, иногда сопровождающиеся отеком легких и удушьем. Допустимые содержания бериллия в питьевых водах очень малы: его не должно быть $>$0,0002 мг/л.

Селен принадлежит к VII декаде таблицы кларков В. И. Вернадского. Химическое сродство с серой проявляется в нахождении значительной части селена в гипогенных условиях в виде изоморфной примеси в сульфидах. Известны также и самостоятельные минералы селена — ферроселит ($FeSe_2$), клаусталит (PbSe) и др.

В гипергенных условиях поведение серы и селена различно, так как последний в отличие от серы окисляется только при очень высоком окислительно-восстановительном потенциале и значительно быстрее восстанавливается. Существует предположение, что в природных водах в интервале значений pH 2,5—9,5 и Eh (—0,4)—(+0,7) В селен мигрирует главным образом в виде коллоида (элементарный селен), подчиненное значение имеют кислота H_2SeO_3 и ионы $HSeO_4^{3-}$, SeO_4^{2-} (Голева, 1968).

Наиболее высокие содержания селена обнаружены в кислых сульфатных водах медноколчеданных месторождений, где его присутствует до 300 мкг/л при фоне около 0,5—1 мкг/л. В бессточных озерах и водоемах селен накапливается в процессе испарительной концентрации. Содержание его в рапе озер достигает нескольких миллиграммов на 1 л.

Селен — токсический элемент. Избыток его в почве, растениях и питьевых водах вызывает у животных заболевание, которое называется «алколоиз» и проявляется в выпадении шерсти, деформации копыт, рогов и пр. По нормам содержание селена (Se^{6+}) в питьевых водах не должно превышать 0,001 мг/л. Однако при некоторых заболеваниях, связанных с нарушением функции сальных желез, селен полезен и применяется в виде сульсенового мыла.

М ы ш ь я к находится в VI декаде таблицы кларков В. И. Вернадского и принадлежит к амфотерным элементам с преобладанием металлоидных свойств. Мышьяк встречается как в самородном виде, так и в форме многочисленных минералов. Самый распространенный из них — арсенопирит (FeAsS). В зоне гипергенеза гипогенные мышьяковые минералы легко разрушаются и образуют ряд вторичных минералов. Реакции идут по схеме

$$2FeAsS + 7O_2 + 6H_2O \longrightarrow 2(FeAsO_4 \cdot 2H_2O) + 2H_2SO_4;$$

$$12AsS + 3O_2 \longrightarrow 4As_2S_3 + 2As_2O_3.$$

Наиболее благоприятные условия для миграции мышьяка создаются в водах зон окисления медноколчеданных месторождений, приуроченных к слабоактивным силикатным породам. Известно, что в сильнокислых сульфатных водах при pH 3,5 и Eh $>$ 0,6 В количество мышьяка может достигать сотен миллиграммов на 1 л. Мигрирует мышьяк в виде AsO_4^{3-}, $H_2AsO_4^-$ и H_2AsO_3. Амфотерность мышьяка обусловливает возможность его миграции в широком диапазоне изменения величин Eh—pH. Аномальные его концентрации ($>$100 мкг/л) установлены как в кислых, так и в щелочных водах.

Мышьяк — яд, повышенные его дозы вызывают отравление животных и человека. Возникают металлический вкус во рту, рвота, сильные боли в животе, затем судороги, паралич и смерть. Однако в микродозах мышьяк известен и в растительных, и в животных организмах; полагают, что микродозы повышают устойчивость организма к действию вредных микробов. Соединения мышьяка применяются при лечении зубов, некоторых кожных заболеваний и т. д. В связи со сказанным в питьевых водах мышьяк является «запретительным» компонентом: его (As^{3+}, As^{5+}) не должно быть $>$0,05 мг/л; с другой стороны, мышьяковые воды используются в качестве лечебных минеральных, когда концентрация мышьяка в них превышает 0,7 мг/л.

§ 4. Химические и физические свойства природных вод

Химические свойства. Эти свойства природных вод весьма разнообразны, что обусловлено сложностью их химического состава. К наиболее важным свойствам относятся минерализация, концентрация водородных ионов, окислительно-восстановительный потенциал, жесткость и агрессивность воды (по отношению к строительным материалам).

Под м и н е р а л и з а ц и е й воды понимают количество растворенных в ней минеральных веществ. Выражают это количество в виде или общей минерализации, или сухого остатка, или удельного веса. Общая минерализация представляет собой сумму компонентов минеральных веществ, найденную анализом; сухой

остаток получают путем выпаривания определенного объема (или навески) воды, последующего высушивания и взвешивания остатка *; приближенное значение величины минерализации дает удельный вес воды, т. е. вес единицы ее объема при нормальных условиях. Общую минерализацию и сухой остаток выражают для пресных и солоноватых вод в граммах на 1 л, для рассолов также в граммах на 1 л или в граммах на 1 кг.

В настоящее время среди исследователей нет единого мнения по вопросу о принципах подразделения природных вод по величине минерализации. Многие подходят к такому разделению с гидрогеохимических позиций и с учетом практического значения

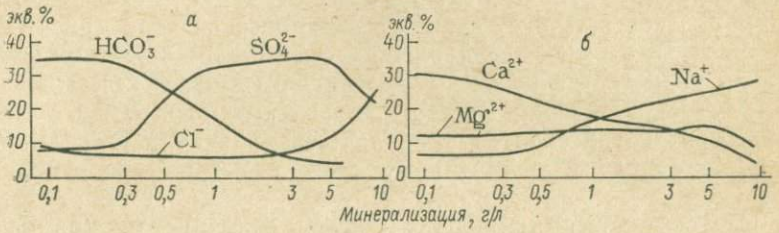


Рис. 48. Миграционные кривые главных ионов природных вод Таджикистана (Самарина, Мартынова, 1966).

Содержание: а — анионов; б — катионов.

воды, некоторые принимают во внимание только запросы практики. Разошлись мнения и по вопросу об одном из весьма важных рубежей — между рассольными и соляными водами: В. И. Вернадский считал таковым 50 г/кг, М. Г. Валяшко, а впоследствии И. К. Зайцев — 35 г/кг.

Гидрогеохимически обоснованным представляется принцип классификации природных вод по величине минерализации путем установления узловых значений минерализации. «Узлы» могут быть получены с миграционных кривых, отражающих поведение главных компонентов химического состава воды в зависимости от величины минерализации. Из рис. 48 видно, что на пересечении кривых (т. е. в «узлах») химический состав перестраивается по преобладающим главным компонентам. Например, при минерализации 0,5 г/л гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными, при 1 г/л кальциевые воды — натриевыми, при 5 г/л сульфатные воды — хлоридными и т. д. Миграционные кривые, таким образом, позволяют разделить пресные, солоноватые и соляные воды на определенные группы и подгруппы. Рассолы этим способом классифицировать нельзя, поскольку миграционные кривые

* В том случае, если вода имеет повышенную минерализацию и в ней присутствуют сульфатные и хлоридные соли кальция и магния, сухой остаток определяют с добавкой соды или фторида натрия, чтобы предотвратить образование кристаллогидратов, основных солей и поглощение влаги при высушивании сухого остатка.

в области рассолов практически не пересекаются. Для их подразделения удобен способ, предложенный И. К. Зайцевым (1961), учитывающий растворимость отдельных солевых комбинаций, сменяющих друг друга по мере роста концентрации рассолов.

По величине минерализации выделяют четыре группы природных вод (г/л): 1) очень пресные — <0,1; 2) пресные — 0,1—1; 3) соляные — 1—35; 4) рассольные — >35. Первые три группы подразделяют на подгруппы с учетом «узлов» минерализации. Рассолы, по И. К. Зайцеву, охватывают пять подгрупп: очень слабые рассолы отвечают первой стадии сгущения океанической воды, когда из нее начинает выпадать двойная кальциево-магниевая соль, т. е. доломит; слабые рассолы, верхний предел которых примерно соответствует садке из океанической воды гипса; крепкие рассолы отвечают еще более высокой стадии сгущения океанической воды, когда из нее (близ верхнего предела) высаживается галит; весьма крепкие рассолы характеризуются такой степенью сгущения, когда садится карналит; сверхкрепкие рассолы представляют собой маточную рапу после выпадения из нее карналита.

Классификация природных вод по величине минерализации отображена в табл. 33.

Таблица 33

Подразделение природных вод по степени минерализации (г/л)

Группа	Подгруппа	Степень минерализации
Очень пресные	—	<0,1
Пресные	Мягкие	0,1—0,5
	Жесткие	0,5—1
Соляные	Солоноватые	1—3
	Сильносолоноватые	3—5
	Слабосоляные	5—10
	Соляные	10—35
Рассолы	Очень слабые	35—70
	Слабые	70—140
	Крепкие	140—270
	Весьма крепкие	270—360
	Сверхкрепкие	>360

Изучение величины минерализации имеет большое значение:

1. Она служит в качестве контроля химического анализа воды. Контроль осуществляется сопоставлением общей минерализации, найденной путем суммирования всех компонентов минерального состава воды, с величиной сухого остатка. При подсчете суммы минеральных веществ необходимо учитывать только половину

обнаруженного в воде количества HCO_3^-, так как при высушивании остатка идет реакция

$$2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow.$$

В результате CO_2 и H_2O улетучиваются и вес уменьшается почти вдвое.

2. От величины минерализации зависит практическое применение воды — пресную воду употребляют для питьевого и бытового водоснабжения, солоноватая может быть использована для водопоя скота, из рассолов добывают ряд нужных в народном хозяйстве элементов (йод, бром и др.) и т. д.

3. По величине минерализации можно примерно судить о макрокомпонентном составе воды, поскольку с ростом минерализации происходит закономерная смена гидрокарбонатных вод сульфатными, а затем хлоридными; кальций при этом сменяется натрием и только в области очень крепких рассолов вновь выходит на первое место.

Показатель концентрации водородных ионов (pH) природных вод зависит главным образом от гидролиза солей, растворенных в воде, количества угольной кислоты и содержания различных органических кислот (преимущественно гуминовых).

Возможные солевые комбинации обеспечивают следующие примерные значения pH: $Na_2CO_3(K_2CO_3) > 10$; $NaHCO_3(KHCO_3)$ — 8—10; $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ — 7—8; NaCl, $Na_2SO_4 \sim 7$; $CaSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ — 5—6; $FeCl_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ — 2—3.

Приведенные цифры показывают, что диапазон изменения величины pH природных вод должен составлять от 2—3 до 10 и более. Однако крайние значения для природных вод не характерны, поскольку сильнощелочные воды (в которых присутствует нормальная сода) и сильнокислые (содержащие хлориды и сульфаты железа и алюминия) пользуются локальным развитием. В связи с этим наиболее частые значения pH природных вод составляют 5,5—8,5. Наличие в воде CO_2 и органических кислот практически не изменяет указанного интервала, так как эти компоненты сообщают воде слабокислую реакцию, обычно не ниже 5—5,5.

Величина pH имеет большое значение:

1. Она используется для контроля химического анализа воды, поскольку ряд присутствующих в воде компонентов является pH-задающим. Так, например, при значительном содержании в воде ионов CO_3^{2-} pH всегда >9; если реакция воды нейтральная или слабощелочная, в ней не может быть повышенных количеств Fe^{3+}, Al^{3+} и т. д.

2. От величины pH природных вод зависят интенсивность миграции большинства микроэлементов, а также формы их

миграции. Так, в щелочных водах фтор мигрирует весьма интенсивно в виде простого иона (F^-), тогда как в нейтральных и кислых водах он образует различные комплексы. Никель при pH $<$ $<$ 5 мигрирует в виде Ni^{2+}, в нейтральных и слабощелочных водах он дает комплексы (преимущественно органо-минеральные) и т.д.

3. В зонах окисления сульфидных месторождений величина pH имеет поисковое значение, поскольку выделяющаяся в таких

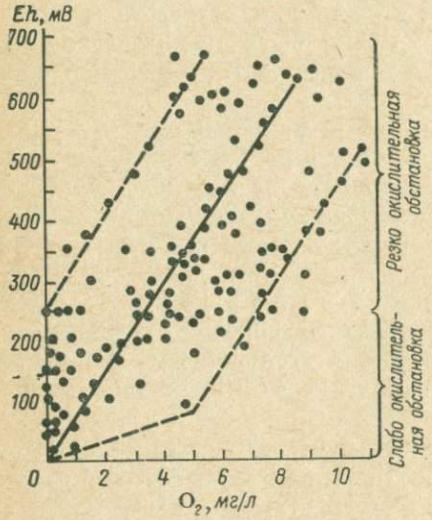


Рис. 49. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от содержания кислорода в подземных водах кристаллических пород дорифейской складчатости (Щербаков, 1968).

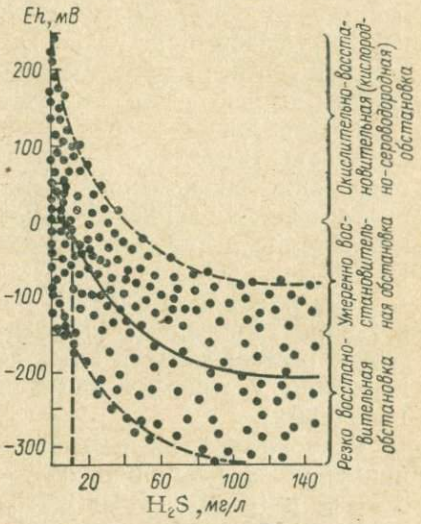


Рис. 50. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от содержания сероводорода в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости (Щербаков, 1968).

зонах при окислении сульфидов серная кислота сильно снижает pH растворов. Вследствие этого на фоне средних ее величин (pH 5,5—8,5) месторождение в ряде случаев образует аномалию (pH $<$ 5).

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) природных вод изменяется в широком интервале. Зависит он преимущественно от содержания в воде O_2 и H_2S (их называют в связи с этим потенциалзадающими газами).

На рис. 49 и 50 отображено поведение величины Eh при изменении количества кислорода и сероводорода. Рисунки свидетельствуют об увеличении положительных значений Eh с ростом содержания O_2, о повышении отрицательных значений Eh с ростом содержания H_2S и о наличии в природных водах окислительных, восстановительных и переходных обстановок; последние характеризуются одновременным присутствием в воде небольших количеств сероводорода и кислорода. Показатели каждой обстановки приведены в табл. 34.

Таблица 34

Основные показатели различных обстановок природных вод (Щербаков, 1968)

Обстановка	Eh, мВ	pH	O_2, мг/л	H_2S, мг/л
Окислительная . . .	(+250)—(+1000) и более	5,5—8,5 (<3)	3,5—15	—
Восстановительная .	(—150)—(—250) и менее	5,5—8,5	—	50—200 и более
Переходная	(+250)—(—150)	5,5—8,5	<3,5	<50

Значение окислительно-восстановительного потенциала при изучении природных вод весьма велико:

1. Подобно минерализации и pH, этот параметр также используется в качестве контроля анализа, поскольку от Eh зависит возможность присутствия в водном растворе заметных количеств того или иного компонента с переменной валентностью. Так, например, при отрицательных значениях Eh в растворе не может быть трехвалентного железа, шестивалентного урана, двухвалентной меди и т. д.

2. Поскольку окислительно-восстановительный потенциал (в совокупности с величиной pH) характеризует обстановку формирования природных вод: окислительную, восстановительную или переходную, — Eh определяет интенсивность, формы миграции, степень устойчивости, а следовательно, и содержание многих компонентов природных вод, имеющих переменную валентность. От него зависит общая направленность процессов преобразования химического состава воды, протекающих при участии живых организмов. В связи со сказанным Eh является показателем, обусловливающим специфику сложных равновесий природных вод: порода — вода — газ — живое вещество. Наглядным методом, позволяющим отображать «поля устойчивости» различных компонентов химического состава воды, служат диаграммы pH — Eh (см. гл. IV, § 1).

Жесткость природных вод связана с содержанием в них солей кальция и магния (и других поливалентных металлов). Жесткость проявляется в образовании накипи на стенках паровых котлов, в поглощении мыла и пр. Различают жесткость: а) общую, вызванную суммарным содержанием солей Ca и Mg; б) карбонатную, связанную с кальциево-магниевыми солями угольной кислоты; в) устранимую, образующуюся за счет гидрокарбонатов Ca и Mg, — этот вид жесткости легко удалить простым кипячением воды, так как $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ разлагаются при кипячении на CO_2 и выпадающие в осадок карбонаты Ca, Mg; г) постоянную, которая не разрушается кипячением и обязана кальциево-

магниевым солям всех присутствующих в воде анионов, за исключением гидрокарбонатного.

Величину жесткости выражают в градусах. Для нахождения градусов общее содержание Ca и Mg пересчитывается на CaO. Принимается, что 10 мг CaO в 1 л соответствуют 1°. Рациональнее выражать жесткость через сумму миллиграмм-эквивалентов поливалентных катионов, содержащихся в 1 л воды. По величине жесткости природные воды делятся на:

Очень мягкие	до 4°	до 1,43 мг-экв/л
Мягкие	4—8	1,43—2,86 »
Умеренно жесткие	8—16	2,86—5,72 »
Жесткие	16—24	5,72—8,58 »
Очень жесткие	>24	>8,58 »

Поверхностные воды, как правило, относятся к мягким или умеренно жестким водам. Среди подземных вод в зависимости от величины минерализации встречаются как очень мягкие, так и воды с огромной жесткостью (например, крепкие рассолы глубоких частей осадочных пород).

Под агрессивностью природных вод в технике понимают способность их разрушать различные строительные материалы. Особое значение имеет воздействие воды на бетон, который состоит из цемента (вяжущего вещества), песка, гравия или щебня. Вода определенного состава может разрушать основу бетона — цемент — даже после полного затвердевания бетона.

Различают углекислотную, выщелачивающую, общекислотную, сульфатную и магнезиальную агрессивности. Первые три вида воздействуют на поверхностный слой бетона — защитную его корку, состоящую из $CaCO_3$, образующуюся при затвердевании бетона, и зависят от карбонатного равновесия воды; сульфатная и магнезиальная агрессивности проникают внутрь бетона, разрушая несвязанную известь бетона $Ca(OH)_2$.

Углекислотная агрессивность обязана присутствию в природных водах агрессивной CO_2. Последняя реагирует с $CaCO_3$ бетона по схеме $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$, в результате чего растворяется защитная корка бетона и создается возможность проникновения в глубь его других агрессивных компонентов. В строительных нормах (ГОСТ СН 249—63 и др.) приводятся допустимые содержания CO_2 в зависимости от концентраций HCO_3^- и Ca^{2+}. Если количество CO_2 не превышает ее равновесную концентрацию при данных условиях, то вода считается неопасной при любых концентрациях HCO_3^- и Ca^{2+}.

Выщелачивающая агрессивность сводится к растворению $CaCO_3$ и вымыванию из тела бетона $Ca(OH)_2$ водой, в которой не достигнуто произведение растворимости $CaCO_3$. Обычно это очень маломинерализованные воды, содержащие низкие количества HCO_3^-. По существующим нормам вода обладает выщелачивающей агрессивностью, когда HCO_3^- в ней <1,5 мг-экв/л.

Общекислотная агрессивность обусловлена низким значением pH природных вод, вследствие чего происходит растворение $CaCO_3$ по схеме $CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$. Вода считается агрессивной, когда pH не менее 5,7 (иногда <7).

Сульфатный вид агрессивности проявляется в образовании двух солей: гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и соли Деваля ($3CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$) — за счет взаимодействия ионов SO_4^{2-} с различными составными частями бетона. Указанные соли формируются с увеличением объема, вследствие чего бетон вспучивается и разрушается. Нормы SO_4^{2-} зависят от качества цемента: для низких сортов содержание SO_4^{2-} не должно превышать 250 мг/л (при концентрации хлора <1000 мг/л); для цемента высокого качества допускается до 3000 мг/л SO_4^{2-}.

Магнезиальная агрессивность также выражена проникновением воды в тело бетона и различными обменными реакциями между Mg^{2+} и составными частями бетона. Воды считаются агрессивными при концентрации магния >1000 мг/л.

Физические свойства. Эти свойства природных вод зависят преимущественно от их химического состава и наличия в них взвешенных частиц.

Прозрачность воды связана с присутствием в ней взвешенных тонкодисперсных и коллоидных частиц минерального и органического происхождения. Подземные воды в большинстве случаев прозрачны благодаря фильтрации через поры породы, однако они могут обладать мутностью, иногда довольно значительной.

Качественно прозрачность находят, наливая в пробирку 10 мл воды и наблюдая степень прозрачности сбоку или сверху на темном фоне. Для указания степени прозрачности служит следующая номенклатура: прозрачная, слабоопалесцирующая, опалесцирующая, слегка мутная, мутная, сильномутная. Количественно прозрачность воды можно определить в цилиндре Генера. Цилиндр наполняют водой и закрепляют над печатным текстом так, чтобы шрифт находился на расстоянии 4 см от дна. Добавляя или отливая воду из цилиндра, устанавливают предельную высоту столба воды, при которой чтение шрифта еще возможно. Прозрачность выражается в сантиметрах высоты столба с точностью до 0,5 см.

Цвет природных вод зависит от растворенных в них веществ и взвешенных частиц минерального и органического происхождения. Качественно цвет определяют в пробирке, которую наливают почти доверху, ставят на белую бумагу и, глядя сверху вниз, устанавливают цвет, характеризуя воду следующим образом: бесцветная, зеленоватая, желтоватая, бурая и т. п. Количественно цвет определяют, сравнивая воду, налитую в цилиндр бесцветного стекла емкостью 100 мл и высотой 20 см, со стандартным платиново-кобальтовым раствором, налитым в такой же цилиндр. Сопоставление производят на белом фоне.

Вкус природных вод зависит от содержащихся в них растворенных минеральных и органических соединений. Для определения вкуса воду подогревают до температуры 25—30° С, набирают в рот и держат несколько секунд. Различают горький, соленый, сладкий и кислый вкус; все прочие вкусовые ощущения являются привкусами — металлический, чернильный, рыбный, хлорный и пр.

Запах природных вод обусловлен присутствием таких соединений, как сероводород, гуминовые кислоты, сероокись углерода и др. Известны воды с болотным, землистым, сероводородным, кислым, затхлым и другими запахами. По интенсивности различают запахи очень слабые, слабые, заметные, отчетливые и очень сильные. При определении запаха воду наливают в пробирку, нагревают до температуры 50—60° С, затем закрывают корковой пробкой, взбалтывают, открывают пробку и сразу нюхают.

§ 5. Химические классификации природных вод

Целью химической классификации служит систематизация гидрогеохимического материала для выяснения условий формирования химического состава природных вод и решения вопроса о возможности их практического использования. Для того чтобы химическая классификация позволяла судить о формировании вод, она должна удовлетворять двум основным требованиям: 1) учитывать все наиболее важные составные части природного водного раствора, являющегося многокомпонентной системой, находящейся в сложном подвижном равновесии с горными породами, газообразными веществами и живыми организмами; 2) классификационные таксономические единицы должны увязываться с конкретной природной обстановкой существования воды.

В настоящее время нет универсальной химической классификации, которая отвечала бы этим требованиям. Причина заключается в том, что многие компоненты природных вод еще недостаточно полно изучены, не известны формы их миграции и не выяснены процессы, ведущие к их накоплению или, наоборот, рассеянию в водных растворах. Трудность создания универсальной классификации обусловлена еще и тем, что при большом числе компонентов и разнообразии их фазового состояния, степени дисперсности и пр. классификационные единицы должны выделяться с учетом многих и самых различных признаков.

Поскольку нет единой универсальной классификации, существует множество схем, которые с тем или иным успехом используются применительно к отдельным группам природных вод и дают возможность удовлетворять запросы практики и подходить к проблеме формирования химического состава воды.

Все известные химические классификации можно разделить на схемы, основанные на выделении классификационных единиц по принципу абсолютного преобладания того или иного компонента

в водном растворе, и схемы, учитывающие специфические компоненты солевого состава воды (Самарина, 1966).

Первая группа схем более или менее удовлетворительно отвечает интересам практики, поскольку эти схемы дают представление о фактическом содержании отдельных компонентов в воде. Однако они лишены или почти лишены генетической основы, так как абсолютное преобладание компонента зависит прежде всего от растворимости его соединений и, следовательно, определяется в первую очередь величиной минерализации воды. Например, все соляные воды и рассолы в подавляющем числе случаев являются хлоридными по преобладающим анионам вне зависимости от того, в какой природной обстановке они формируются. Точно так же пресные воды в любых условиях оказываются почти всегда гидрокарбонатными и т. д.

Вторая группа схем базируется на выделении специфических компонентов и использует либо наиболее растворимые сочетания главных ионов, либо соотношения компонентов, обладающих различной ионной силой.

Растворимые сочетания далеко не всегда преобладают в химическом составе воды, однако каждое из них сохраняется при всех значениях минерализации воды в определенной обстановке ее существования, сменяясь другим лишь при изменении условий формирования. Таким образом, специфические компоненты отражают генезис химического состава воды и, следовательно, классификации, на них основывающиеся, могут быть названы с некоторым допущением генетическими.

Допущение заключается прежде всего в том, что, поскольку специфические компоненты выделяются с учетом лишь главных ионов, такие классификации в значительной степени упрощают представление о природном водном растворе, рассматривая его как шестикомпонентную систему (вместо многокомпонентной, каким этот раствор является в действительности). Поэтому, учитывая специфические компоненты, можно выделять воды, генетически очень резко различающиеся, принадлежащие к крупным геоструктурным элементам (например, воды глубоких частей литосферы, воды кор выветривания, воды океана и т. д.). Все многообразие генетических типов вод в пределах этих крупных элементов не находит отражения. Поэтому правильнее называть рассматриваемые классификации «химическими схемами с элементами генетической основы» в отличие от классификаций первой группы, базирующихся на абсолютном преобладании компонентов и являющихся «чисто химическими схемами».

Попытка использовать в качестве классификационного признака соотношение компонентов — оснований и кислот разной силы — произведена для природных вод зоны гипергенеза, где формируются разбавленные водные растворы, большей частью далекие от состояния насыщения (когда действует фактор растворимости) по ряду компонентов. Реальной константой в таких

растворах, в какой-то мере отражающей условия их формирования, является ионная сила растворов (μ), величина которой и положена в основу классификации.

В подавляющем числе химических классификаций используются главные компоненты химического состава воды, в некоторых привлекаются отдельные микрокомпоненты и газы, и только в одной-двух схемах делаются попытки учесть все или почти все составные части воды, причем по принципу абсолютного преобладания.

Среди химических схем с генетической основой есть классификации, базирующиеся целиком на специфических компонентах. В ряде классификаций используется смешанный принцип: учитываются специфические компоненты и абсолютное преобладание ионов или отдельные характерные коэффициенты.

Практически во всех классификациях, как чисто химических, так и с элементами генетической основы, при выделении таксономических единиц используются данные химического анализа воды, выраженные в эквивалентной форме. Отдельные ученые, однако, считают такой подход неправильным, поскольку не все компоненты при пересчете анализа воды даются в эквивалентной форме и, следовательно, могут быть учтены при классификации. В связи с этим при составлении схем они применяют анализы, выраженные в весовой форме.

Ниже рассмотрены некоторые классификации обеих групп, имеющие наиболее важное практическое и теоретическое значение. В качестве примера использованы данные анализа воды и газа (табл. 35).

Чисто химические классификации. Они разрабатывались многими исследователями.

Формула М. Г. Курлова была принята на IV гидрогеологическом курортном совещании в 1930 г. для классификации и наглядного изображения химического состава вод. В современной интерпретации формула имеет двоякий вид:

1. При обработке анализов минеральных вод она представляет собой псевдодробь, в числителе которой записываются анионы (в экв. %) в порядке убывания слева направо. В знаменателе таким же способом размещаются катионы. Ионы, присутствующие в воде в количестве, меньшем 10 экв.% (сумма катионов и анионов принимается раздельно за 100 экв.%), формулой не учитываются. Количество анионов и катионов округляется до целых чисел. Слева от дроби дается величина общей минерализации воды * или сухой остаток (в г/л или г/кг воды). Слева же показывается содержание некоторых бальнеологически ценных компонентов (в мг/л): CO_2, H_2S, I, Br, B, Rn и т. д. Справа от дроби записываются величина дебита воды (в л/с или м³/сут) и температура воды (в °С).

* Для пресных и солоноватых вод минерализация находится суммированием всех компонентов, установленных анализом.

Таблица 35

Анализ воды и газа

Сухой остаток — 118 г/кг, t воды — 45 °С, дебит — 120 л/с

Солевой состав				Газовый состав		
Ионы	мг/л	мг-экв/л	экв. %	газы	свободные, объем. %	растворенные, объем. %
Na^+	35 180	1512,7	75,2	CH_4	96,6	97,8
Ca^{2+}	7320	365,37	18,0	Тяжелые углеводородные	0,2	0,3
Mg^{2+}	1700	39,41	6,8			
				N_2	3,2	1,9
Итого катионов . .	44 200	1917,48	100	He	0,041	0,009
				Ar	0,038	0,056
Cl^-	70040	1945,19	97,8			
SO_4^{2-}	1950	40,74	2,12			
HCO_3^-	96	1,59	0,08			
Br^-	65	—				
I^-	13	—				
Итого анионов . . .	72 164	1987,52	100			

Состав воды, анализ которой приведен в табл. 35, изображается следующей формулой:

$$Br_{65}I_{13}M_{118}\frac{Cl_{98}}{Na_{75}Ca_{18}}T_{45}D_{120}.$$

В соответствии с классификацией Курлова вода эта называется хлоридно-натриево-кальциевой.

2. При обработке любых анализов природных вод (исключая минеральные) обычно ограничиваются внесением в формулу Курлова только главных компонентов солевого состава воды и величины минерализации. Однако при этом выписываются все главные ионы вне зависимости от их содержания, а преобладающие анионы и катионы отражаются номенклатурой воды. Так, применительно к взятому нами примеру формула Курлова имеет вид

$$M_{118}\frac{Cl_{98}SO_2^4}{Na_{75}Ca_{18}Mg_7}.$$

Называется вода по-прежнему хлоридно-натриево-кальциевой.

Классификация С. А. Щукарева предложена в 1934 г. и основывается на формуле М. Г. Курлова. В отличие

от последней преобладающим считается компонент, присутствующий в количестве не менее 25 экв.%. Из шести главных ионов, группируя их соответственно по два, три, четыре, пять и шесть, С. А. Щукарев получил 49 различных сочетаний. Они отвечают 49 возможным классам природных вод. Эти классы С. А. Щукарев изображает с помощью квадрата, стороны которого разделены на семь равных частей (табл. 36). Классы 17, 33 и 45 он считает основными, так как воды этих классов, являющиеся соответственно гидрокарбонатно-кальциевыми, хлоридно-натриевыми и сульфатно-кальциевыми, формируются в результате непосредственного выщелачивания горных пород. Все остальные классы есть следствие смешения вод, метаморфизации их солевого состава и катионного обмена.

Таблица 36

Классификация С. А. Щукарева

Mg^{2+}	1	8	15	22	29	36	43
$Ca^{2+}Mg^{2+}$	2	9	16	23	30	37	44
Ca^{2+}	3	10	17	24	31	38	45
$Na^{+}Ca^{2+}$	4	11	18	25	32	39	46
Na^{+}	5	12	19	26	33	40	47
$Na^{+}Ca^{2+}Mg^{2+}$	6	13	20	27	34	41	48
$Na^{+}Mg^{2+}$	7	14	21	28	35	42	49
	SO_4^{2-} Cl^{-} HCO_3^{-}	SO_4^{2-} HCO_3^{-}	HCO_3^{-}	HCO_3^{-} Cl^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-} Cl^{-}	SO_4^{2-}

Вода, состав которой приведен в табл. 35, относится, по С. А. Щукареву, к классу 38 и может быть названа хлоридно-натриевой.

Классификация О. С. Джикии появилась в 1963 г. Необходимо отметить, что до этого времени рядом авторов были предложены классификации, базирующиеся на формуле М. Г. Курлова, в которых или совсем не учитывались третьи по

количеству анион и катион (А. А. Бродский), или отбрасывался компонент, составляющий <20 экв.% (М. Е. Альтовский, О. А. Бозоян, Г. А. Вострокнутов и др.). В первом случае число классов природных вод по сравнению с классификацией С. А. Щукарева уменьшалось до 36, во втором возрастало до 225.

О. С. Джикия сделал попытку сосчитать, пользуясь математическими формулами «теории соединений», всевозможные комбинации

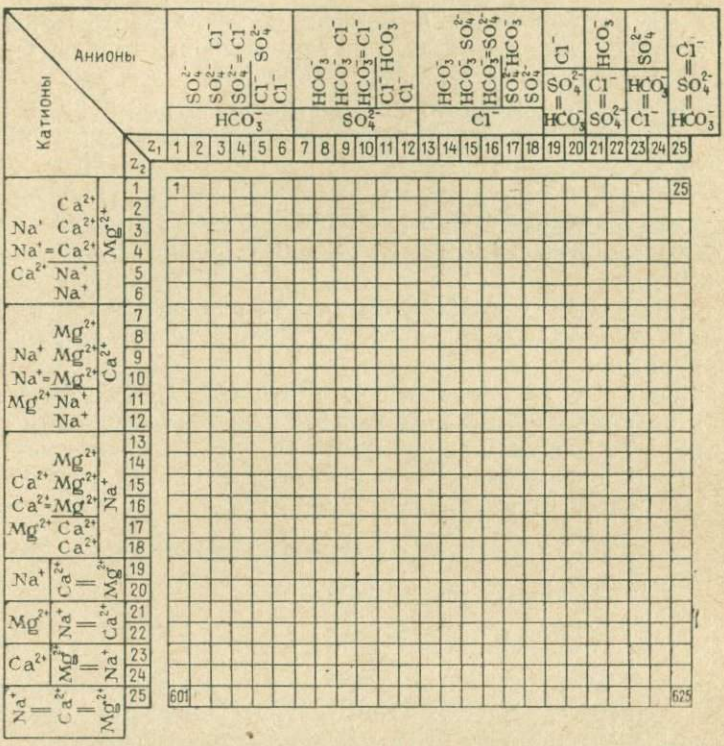


Рис. 51. Классификация О. С. Джикии.

из трех анионов и катионов. Составляя комбинации, он различает три случая: 1) содержания всех трех анионов (катионов) неравны, 2) содержания двух анионов (катионов) равны, 3) содержания всех трех анионов (катионов) равны. С учетом такого принципа количество возможных комбинаций определяется однозначно и составляет в отдельности для анионов и катионов по 25, а следовательно, число классов природных вод возрастает до 625. Все эти классы О. С. Джикия предложил отображать на графике (рис. 51), определяя на нем место воды того или иного химического состава на основе трех случаев, изложенных выше.

Схема О. С. Джикии на современном уровне знаний является одним из наиболее полных способов классификации природных

вод по преобладанию компонентов и отражает формулу М. Г. Курлова в развернутом ее виде, т. е. с учетом содержания практически всех главных ионов, количество которых составляет хотя бы не менее 1 экв. %.

Химические классификации с элементами генетической основы. Они также разрабатывались многими исследователями. Рассмотрим некоторые из них.

Классификация Н. С. Курнакова — М. Г. Валяшко в основе имеет схему Н. С. Курнакова, предложенную им в 1917 г. для систематизации рапы соляных озер. В 1935 г. М. Г. Валяшко дополнил эту схему применительно к озерам, а в 1954 г. распространил ее на природные воды Земли. Исходя из физико-химической сущности системы, представленной главными компонентами солевого состава воды, устанавливаются такие сочетания их, которые являются наиболее растворимыми и сохраняются в растворе при всех значениях минерализации. За независимые переменные принимаются анионы, зависимые — катионы.

В соответствии с классификацией Курнакова — Валяшко выделяются три типа природных вод: карбонатный, сульфатный и хлоридный.

Карбонатный тип характеризует равновесную систему, когда в ней в равной мере присутствуют все главные анионогенные компоненты, а из катионов подвижным при всех значениях минерализации воды оказывается только натрий. Состав карбонатного типа выражается следующими солями:

Na_2CO_3	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$NaCl$
$[MgCO_3]$	$[Mg(HCO_3)_2]$	—	—
$[CaCO_3]$	$[Ca(HCO_3)_2]$	—	—

Равновесной системой, определяющей карбонатный тип, является Na_2CO_3—$NaHCO_3$—Na_2SO_4—$NaCl$—H_2O. В качестве специфических компонентов могут быть названы карбонаты и гидрокарбонаты натрия, характерные только для этого типа вод.

Сульфатный тип соответствует системе, в которой главную роль играют Cl^- и SO_4^{2-} при подчиненном значении HCO_3^-, а из катионов подвижным помимо натрия становится еще и магний. Солевой состав этого типа представлен

—	—	Na_2SO_4	$NaCl$
—	$[Mg(HCO_3)_2]$	$MgSO_4$	$MgCl_2$
—	$[Ca(HCO_3)_2]$	$CaSO_4$	—

В равновесии участвуют Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-. К специфическим компонентам сульфатного типа относятся сульфаты магния (натрия) и хлориды магния.

Хлоридный тип характеризует систему, когда в растворе главная роль принадлежит только хлору при подчиненном значении карбонатного и сульфатного ионов, а среди катионов подвижными (при всех величинах минерализации) становятся все три: Na^+, Mg^{2+} и Ca^{2+}. В составе солей находятся

—	—	—	$NaCl$
—	—	—	$MgCl_2$
—	$[Ca(HCO_3)_2]$	$[CaSO_4]$	$CaCl_2$

Равновесной системой, определяющей хлоридный тип, является $CaCl_2$—$MgCl_2$—$NaCl$—H_2O. Специфическим компонентом оказывается хлорид кальция, присутствующий только в водах этого типа.

В пределах сульфатного типа возможно выделение подтипов. М. Г. Валяшко устанавливает два: сульфатно-натриевый и хлоридно-магниевый (сульфатно-магниевый), — показывая, что они могут переходить друг в друга при простом концентрировании (или разбавлении) раствора. Для сульфатно-натриевого подтипа характерен следующий солевой состав:

—	Na_2SO_4	$NaCl$
$[Mg(HCO_3)_2]$	$MgSO_4$	—
$[Ca(HCO_3)_2]$	$CaSO_4$	—

Солевой состав хлоридно-магниевого подтипа представлен

—	—	$NaCl$
$[Mg(HCO_3)_2]$	$MgSO_4$	$MgCl_2$
$[Ca(HCO_3)_2]$	$[CaSO_4]$	—

По относительному содержанию ионов $HCO_3^-(CO_3^{2-})$ в сравнении с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} каждый из подтипов может быть разделен на две группы:

сульфатно-натриевый подтип —

1.				2.			
—	Na_2SO_4	$NaCl$		—	Na_2SO_4	$NaCl$
$[Mg(HCO_3)_2]$	$MgSO_4$	—		—	$MgSO_4$	—
$[Ca(HCO_3)_2]$	—	—		$[Ca(HCO_3)_2]$	$[CaSO_4]$	—

хлоридно-магниевый подтип —

1.				2.			
—	—	$NaCl$		—	—	$NaCl$
$[Mg(HCO_3)_2]$	$MgSO_4$	$MgCl_2$		—	$MgSO_4$	$MgCl_2$
$[Ca(HCO_3)_2]$	—	—		$[Ca(HCO_3)_2]$	$CaSO_4$	—

Для краткости первая и вторая группы в пределах сульфатно-натриевого и хлоридно-магниевого подтипов могут быть названы по отличающим их солевым комбинациям соответственно гидрокарбонатно-магниевой и сульфатно-кальциевой. Таким образом, сульфатный тип включает четыре более дробные таксономические единицы.

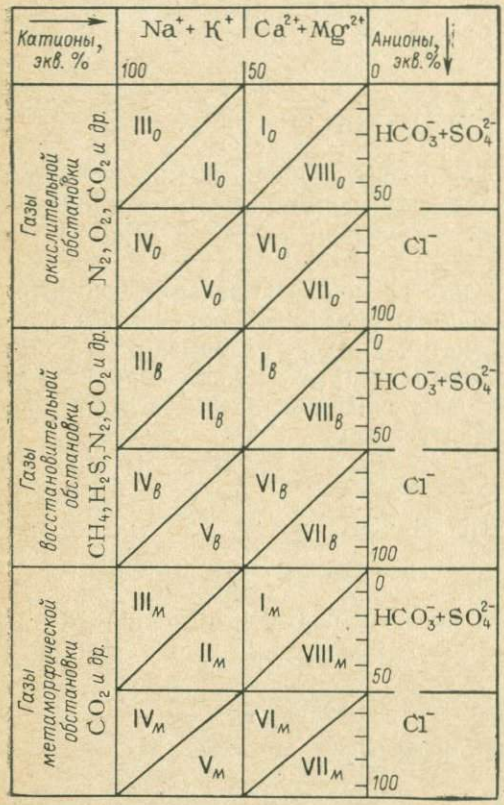


Рис. 52. Классификация А. М. Овчинникова.

Вода, состав которой приведен в табл. 35, относится по схеме Курнакова — Валяшко к хлоридному типу.

Классификация А. М. Овчинникова предложена в 1954 г. и среди рассмотренных схем занимает особое место, поскольку строится на сочетании выделения природных обстановок формирования вод по составу газов и классов вод в пределах каждой обстановки по преобладающим компонентам (главным ионам). А. М. Овчинников различает три обстановки формирования вод:

1) окислительную, характеризующуюся газами N_2, O_2, CO_2 и др., — в пределах этой обстановки формируются воды поверхностных водоемов и неглубокие подземные воды;

2) восстановительную с типичными для нее газами CH_4, H_2S, CO_2, N_2 (биогенный) и др. — к такой обстановке принадлежат глубокие воды, в частности воды нефтяных и газовых месторождений;

3) метаморфическую, характеризующуюся преобладанием в газовом составе преимущественно CO_2, — сюда относятся воды областей молодой вулканической деятельности, газирующие углекислотой.

В пределах каждой обстановки формирования вод А. М. Овчинников выделяет восемь классов по преобладающим компонентам, причем некоторые главные ионы он объединяет попарно ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$, $Na^+ + K^+$, $HCO_3^- + SO_4^{2-}$). Анализы выражаются в эквивалент-процентной форме, сумма анионов и катионов принимается раздельно за 100 экв.%.

Обстановки формирования и классы вод, по А. М. Овчинникову, изображены на рис. 52. В каждом квадрате, соответствующем определенной обстановке формирования, найденной по составу газов, справа налево по горизонтальной оси откладывается содержание главных катионов. От нуля всегда наносится количество $Na^+ + K^+$, оставшийся отрезок отвечает $Ca^{2+} + Mg^{2+}$. По вертикальной оси сверху вниз откладывается содержание главных анионов, причем от нуля всегда наносится Cl^-, а оставшийся отрезок отвечает $HCO_3^- + SO_4^{2-}$. Квадраты разделены диагональю, которая разграничивает воды с отношением $Na^+/Cl^- > 1$ и $Na^+/Cl^- < 1$, что позволяет установить появление гидрокарбонатов и сульфатов натрия и хлоридов кальция и магния в водах. Каждый квадрат разделен на восемь треугольников в соответствии с восемью классами, выделенными А. М. Овчинниковым по преобладанию той или иной пары ионов.

Вода, состав которой приведен в табл. 35, относится к восстановительной природной обстановке и попадает в класс $V_в$, характеризуясь наличием хлоридов кальция и магния.

Классификация Е. Е. Беляковой предложена в 1968 г. Она основывается на представлении о природных растворах как таких системах, в которых поведение компонентов определяется энергетическими характеристиками ионов, силой оснований и кислот, находящихся в растворах, их сочетанием, влияющим на структуру раствора (гидратацию ионов) и силу электростатического взаимодействия между ионами; последняя выражается ионной силой раствора (μ), являющейся функцией соотношения слабых и сильных ионов.

По соотношению концентраций анионов сильных и слабых кислот и величине μ Е. Е. Белякова устанавливает четыре типа природных вод:

$$1.\ \frac{SO_4^{2-} + Cl^-}{HCO_3^- + H_3SiO_4^-} \leqslant 0{,}5; \quad \mu < 0{,}006.$$

Воды с такой характеристикой называются «неметаморфизованными», поскольку они формируются только в результате процессов растворения минералов и при участии CO_2 преимущественно атмосферного и биогенного происхождения. Карбонатное равновесие в этих водах не достигнуто, CO_2 активно воздействует на породы.

$$2.\ \frac{SO_4^{2-} + Cl^-}{HCO_3^- + H_3SiO_4^-} \simeq 0{,}5 - 4; \quad \mu = 0{,}01 - 0{,}04.$$

Такие воды получили название вод «начальной метаморфизации». Для них характерна стабилизация карбонатного равновесия, в связи с чем резко снижается темп обогащения раствора гидрокарбонат-ионом (т. е. снижается темп разложения карбонатных минералов, силикатов и алюмосиликатов). В результате

увеличивается роль хлоридных и сульфатных ионов, по отношению к которым ионизирующая активность раствора сохраняется высокой.

$$3.\ \frac{SO_4^{2-}+Cl^-}{HCO_3^-+H_3SiO_4^-} \simeq 4-60;\quad \mu=0{,}05-0{,}2.$$

Эти воды Е. Е. Белякова называет водами «средней метаморфизации». В их формировании роль процессов растворения минералов (в том числе карбонатных и силикатов) резко понижена. Определяющими являются физико-химические реакции внутри раствора, обусловленные процессами упаривания, осмоса и пр. и приводящие к снижению устойчивости в растворе многих компонентов (в том числе таких, как Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-} и др.) и возрастанию роли хлора.

$$4.\ \frac{SO_4^{2-}+Cl^-}{HCO_3^-+H_3SiO_4^-} \geqslant 60;\quad \mu>0{,}2.$$

Эти воды названы водами «высшей метаморфизации». Они характеризуются как сложные водные растворы, в которых существенную роль играют процессы дифференциации солей между раствором и осадком, свойственные равновесным системам в состоянии, близком к ионному насыщению сильными катионами и анионами сильных кислот. Как отмечает Е. Е. Белякова, на анализе таких систем основывается классификация Курнакова — Валяшко, которую она и рекомендует использовать при изучении вод «высшей метаморфизации».

Числовые величины, ограничивающие выделенные Е. Е. Беляковой четыре типа вод, она обосновывает соответствующими физико-химическими расчетами с учетом растворимости различных компонентов при их совместном присутствии. В пределах типа вод она предлагает устанавливать группы вод по преобладающим в растворе компонентам, пользуясь для этой цели формулой М. Г. Курлова.

Воды, отраженные в табл. 35, по классификации Беляковой должны быть отнесены к водам «высшей метаморфизации» хлоридно-натриево-кальциевого состава.

Приведенный обзор классификационных схем показывает, что вопрос о химической классификации природных вод разработан в настоящее время недостаточно. Из-за отсутствия универсальной схемы различные исследователи используют разные классификации, что зачастую затрудняет восприятие гидрогеохимических материалов.

Представляется удобной двойная номенклатура воды: определение химического типа по классификации Курнакова — Валяшко и состава по формуле Курлова с полным отображением всех главных компонентов.

При наличии данных массовых анализов воды для расшифровки условий формирования химического состава рекомендуется такой порядок обработки результатов:

а) Определить химический тип воды по классификации Курнакова — Валяшко. Для этой цели можно воспользоваться вычислением следующих коэффициентов:

$\frac{Na-Cl}{SO_4}>1$. Тип карбонатный; $\frac{Na-Cl}{SO_4}<1$. Тип сульфатный (подтип SO_4-Na);

$\frac{Cl-Na}{Mg}>1$. Тип хлоридный; $\frac{Cl-Na}{Mg}<1$. Тип сульфатный (подтип $Cl-Mg$).

б) Для каждого типа воды построить миграционные кривые, отражающие поведение макрокомпонентов химического состава воды.

в) Совместить кривые по главным анионогенным компонентам друг с другом, найти узловые значения минерализации воды и вывести формулы химического состава воды в полученных интервалах минерализации. Так, на рис. 48 формулы воды по преобладающим анионам имеют вид (сумма принята за 100 экв. %)

$M<0{,}5$ г/л, $HCO^3_{70-50}SO^4_{20-50}Cl_{20}$;

$M=0{,}5-3{,}0$ г/л, $SO^4_{50-80}HCO^3_{50-20}Cl_{20}$;

$M>3{,}0$ г/л, $SO^4_{80-50}Cl_{20-50}HCO^3_{20-10}$.

г) Совместить кривые по главным катионогенным компонентам друг с другом, найти узловые значения минерализации воды и вывести формулы химического состава воды в полученных интервалах минерализации. На рис. 48 формулы воды по преобладающим катионам имеют вид (сумма принята за 100 экв. %)

$M<1$ г/л, $Ca_{60-40}Mg_{25-30}Na_{16-40}$;

$M=1-3$ г/л, $Na_{40-50}Ca_{40-30}Mg_{30}$;

$M>3$ г/л, $Na_{50-70}Mg_{30-20}Ca_{30-10}$.

д) Вывести общую формулу химического состава воды с учетом всех полученных узлов минерализации (в приведенном примере $<0{,}5$; 0,5—1,0; 1—3 и >3 г/л) и преобладающих анионо- и катионогенных компонентов. Так, при минерализации воды $<0{,}5$ г/л формула воды будет иметь вид

$M<0{,}5$ г/л, $HCO^3_{70-50}SO^4_{20-50}Cl_{20}Ca_{60-40}Mg_{25-30}Na_{16-40}$.

Рассмотренный способ обработки может быть использован для интерпретации данных по отдельным группам природных вод (речным, озерным, подземным и т. д.), по отдельным рекам, озерам, водоносным горизонтам и комплексам и пр. Такой способ

дает представление об усредненном химическом составе изучаемых природных вод и отражает общий гидрохимический фон. Сопоставление фактических составов (установленных с помощью формулы М. Г. Курлова) с усредненными позволяет выявлять аномальные составы воды. Расшифровка гидрохимического фона и аномалий с учетом физико-географических, геологических и геохимических факторов служит ключом к выявлению условий формирования химического состава изучаемой группы вод.

* * *

Данные, изложенные выше, позволяют сделать следующие общие выводы:

1. «Равновесия» порода — вода, газ — вода и живые организмы — вода, являющиеся главными источниками вещества природных вод Земли, обусловливают формирование сложного «равновесия» вода — растворенное вещество. В последнем находит отражение соотношение двух важнейших параметров вещества Земли: распространенности химических элементов и растворимости образуемых ими природных соединений. Именно эти два параметра, зависящие от строения элементов и их соединений, определяют неодинаковую роль в химическом составе воды трех групп компонентов: а) главных, являющихся основой химического состава любого типа природных вод, могущих находиться в воде в высоких концентрациях; б) «второстепенных», имеющих подчиненное значение, но всегда присутствующих в природных водах в том или ином количестве; в) микрокомпонентов, наиболее обширной и сложной группы, для которой, однако, в целом характерно весьма низкое среднее содержание в водах.

2. Поскольку природная вода всегда имеет поверхности раздела с горными породами, газами и живыми организмами, «равновесие» вода — растворенное вещество никогда не существует изолированно от них. Вследствие этого в любом случае формируются системы вода* — порода, вода — газ, вода — живое вещество, в совокупности характеризующие химию природных вод Земли.

3. Метод изучения поведения всех главных и некоторых микрокомпонентов в природных водах путем построения миграционных кривых показывает, что для большинства компонентов основным фактором миграции служит растворимость природных соединений (т. е. наличие или отсутствие барьера растворимости), для подавляющего числа компонентов огромную роль играет биохимический фактор.

Характер миграционных кривых весьма четко отражает соотношение факторов растворимости и биохимического: а) при отсутствии барьеров растворимости и биохимического относитель-

* Под словом «вода» понимается сложный природный раствор.

ное содержание компонента непрерывно повышается с ростом минерализации воды — кривая все время плавно поднимается (например, кривая, отражающая поведение хлора); б) если главная роль принадлежит барьеру растворимости, то на кривых в определенном интервале минерализации появляются максимумы, после которых интенсивность миграции компонента резко снижается (например, кривые, отражающие поведение HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Ca^{2+}); в) если главным фактором оказывается биохимический барьер, то относительная роль компонента в химическом составе воды уменьшается — кривая непрерывно опускается (например, кривые, отражающие поведение K^+, частично Mg^{2+}, I^-, Br^-).

4. Для элементов с переменной валентностью (большинство микрокомпонентов и некоторые «второстепенные») главным фактором миграции служит Eh—pH среды, вследствие чего построение миграционных кривых для них не имеет смысла. Поведение этих элементов может быть показано путем выделения «полей устойчивости» на диаграммах Eh—pH. Однако такой подход не всегда дает удовлетворительные результаты, поскольку особенности миграции многих микроэлементов в значительной мере связаны с живыми организмами, а этот вопрос в настоящее время изучен недостаточно.

Глава IX

МЕТЕОРНЫЕ, ОКЕАНИЧЕСКИЕ И МОРСКИЕ, РЕЧНЫЕ И ОЗЕРНЫЕ ВОДЫ

§ 1. Метеорные воды

Метеорные воды находятся главным образом в пределах тропосферы. Количество их составляет 12,8 тыс. км³. Представлены они водами облаков, жидкими и твердыми атмосферными осадками. Наиболее хорошо изучены жидкие осадки.

Формирование химического состава метеорных вод связано с процессами взаимодействия вод с твердым, жидким и газообразным веществом Земли и живыми организмами.

Твердые вещества поступают в тропосферу при эоловой эрозии почв и кор выветривания самых различных горных пород; за счет солей, поднимаемых ветром с поверхности льда и высохших соляных озер; твердых продуктов (главным образом пепла) вулканических извержений; дымов, связанных с деятельностью человека (сжигание топлива — угля, нефти и пр.); космической пыли. Почвы и коры выветривания относятся к зональным источникам твердого вещества. В гумидных зонах и те, и другие интенсивно промыты, вследствие чего эоловому переносу подвергаются преимущественно силикаты, карбонатные соли и различные органические соединения. В аридных областях почвы и коры выветривания нередко засолены (солончаки, солонцы и пр.), благодаря чему в тропосферу выносятся еще сульфатные и хлоридные соли; эти же соли поступают и при развевании высохших соляных самосадочных озер аридных зон.

Источником жидкого вещества — растворов солей — являются водяные брызги с поверхности океанов и морей. При испарении брызг в воздухе остаются во взвешенном состоянии морские соли— главным образом хлориды натрия и магния. Ветрами они могут быть перенесены на значительные расстояния в глубь материков. Кроме брызг возможным считается и так называемое молекулярное испарение солей с поверхности акваторий в атмосферу. Предполагается (Алекин, 1970), что механизм этого процесса связан с гидратацией ионов: ионы при испарении воды переходят в атмосферу с молекулами воды гидратной оболочки, поскольку в паре

разорваны еще не все водородные связи и пар обладает способностью растворять небольшое количество солей.

Газообразные компоненты представлены газами атмосферы (N_2, O_2, Ar и др.); газами, связанными с сжиганием топлива и деятельностью металлургических и химических заводов (CO_2, SO_2, SO_3, окислы азота и др.); вулканическими газами (CO_2, SO_3, NH_3 и др.). В высоких слоях тропосферы при электрических разрядах окисляется и превращается в соответствующие окислы азот (NO, NO_2 и др.), радиационным путем образуется озон (O_3). Огромное значение имеют промышленные газы: известно, например, что при сжигании каменного угля ежегодно в атмосферу выделяется в виде сернистых газов около 60 млн. т серы (в пересчете на SO_4^{2-}), а при сжигании нефтепродуктов — еще около 20 млн. т (в угле и нефти содержится примерно 0,5—1% серы).

Живые организмы широко распространены в тропосфере, особенно в ее нижних частях. Это главным образом микробы — аэробные, автотрофные формы. Кроме того, пользуются развитием споры, пыльца растений и пр.

Самые различные вещества (в том числе и живые организмы), находящиеся в воздухе во взвешенном состоянии, носят название аэрозолей. Аэрозоли называют еще ядрами конденсации, поскольку многие из них в условиях насыщенного водяного пара стимулируют его конденсацию в атмосфере. Подсчитано, что 1 л дождевой воды, падая с высоты 1 км, омывает $3 \cdot 10^5$ л воздуха и при этом взаимодействует с находящимися в нем аэрозолями. Так формируется химический состав метеорных вод, который зависит от особенностей аэрозолей, а также от количества осадков и условий их выпадения, связанных с высотой дождевых облаков, направлением ветра, температурой воздуха, характером осадков (дождь, снег, град) и пр.

В целом химический состав метеорных вод отражает воздействие на них двух противоположных процессов: а) образования их при испарении с поверхности водоемов (т. е. в результате естественной дистилляции огромных масштабов), вследствие чего вся атмосферная влага оказывается очень мало минерализованной по сравнению с остальными природными водами Земли; б) взаимодействия с перечисленными выше источниками вещества (аэрозолями и различными газами), что обусловливает постоянное присутствие в метеорных водах растворенных компонентов.

Жидкие атмосферные осадки имеют минерализацию, которая изменяется от 3—4 до 50—60, реже 100 мг/л, т. е. они принадлежат к ультрапресным водам. В отдельных случаях над крупными промышленными центрами и в аридных зонах отмечены осадки с количеством растворенных солей до 270—550 мг/л.

Наиболее часто атмосферные осадки характеризуются следующим соотношением главных ионов:

$$SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-; \quad Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+}.$$

По главным анионам они, таким образом, аномальны, поскольку отклоняются от общей закономерности, в соответствии с которой первым анионом пресных и ультрапресных вод является HCO_3^- (нередко $H_3SiO_4^-$). Причиной отклонения служат промышленные дымы, с которыми в атмосферу поступают большие количества сернистых газов (окисляющихся до сульфатного иона). Также аномальны по преобладающим анионам атмосферные осадки в районах морских и океанических побережий, где, как правило, они характеризуются соотношением $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$ (при низкой минерализации воды), что связано с поступлением морских солей в атмосферу. И только лишь в горных районах воды осадков можно считать нормальными, поскольку анионы в них располагаются в следующем порядке: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. По химическому типу воды атмосферных осадков в подавляющем числе случаев являются сульфатными (относятся к сульфатно-натриевому подтипу); реже они имеют карбонатный тип, свойственный преимущественно горным регионам.

В водах атмосферных осадков обнаружены азотные соединения: NH_4^+ в количестве 0,2—1,2 мг/л и NO_3^- — 0,03—2,3 мг/л (Европейская территория СССР). Нитраты образуются в процессе окисления атмосферного азота при электрических разрядах, а также аммиака, выделяющегося при аммонификации органических соединений в почве, с промышленными дымами, при вулканических извержениях и пр.

В атмосферных осадках найдены микрокомпоненты, которые В. М. Дроздова и др. подразделяют на три группы, учитывая их содержание и степень встречаемости: 1) компоненты, обнаруженные во всех изучавшихся пробах в количестве $6 \cdot 10^{-4}$—5×10^{-5} мг/л, — среди них Si, Fe, Mn, P, Cu и Zn; 2) компоненты, обнаруженные в большинстве проб в количестве $5 \cdot 10^{-5}$—5×10^{-6} мг/л, — среди них Li, Sr, V, Be, B и Ba; 3) компоненты, выявленные лишь в отдельных пробах в количестве $< 10^{-6}$ мг/л, — это Sn, Bi, Pb, Ag, Cr, Co, Mo и Ti.

Кроме перечисленных микроэлементов в последние годы в осадках выявлены такие токсические вещества, как ртуть и кадмий. Ртуть поступает в атмосферу естественным путем (главным образом в связи с деятельностью вулканов) и техногенным (сжигание топлива, металлургическая переработка руд цветных металлов и пр.). Содержание ртути над некоторыми городами и пригородами составляет $2{,}7—14 \cdot 10^{-4}$ мг/л (Свистов и др., 1976). Кадмий выбрасывается в воздух преимущественно с промышленными дымами металлургических предприятий. Над городами его находится в среднем около $4—5 \cdot 10^{-6}$ мг/л.

Органические вещества в атмосферных осадках представлены белковыми соединениями, аминокислотами, полисахаридами, жирными кислотами, эфирами и др. В пересчете на $C_{орг}$ в жидких осадках их содержится 1,7—3,4 мг/л. Они попадают в атмосферу с по-

верхности Земли, а также образуются в тропосфере при синтезе из неорганических соединений за счет энергии грозовых разрядов (Швец, 1973).

В крайне малых количествах в атмосферных осадках присутствуют радиоактивные элементы: поднимаемые с земной поверхности вместе с пылью (K^{40}, U^{238}, Th^{232}, Ra^{226} и др.), образующиеся под воздействием космических лучей (Be^{10}, C^{14}, Si^{32}, H^3, Na^{22}, P^{33} и др.), а также попавшие в атмосферу при испытании ядерного оружия (Cs^{137}, Sr^{90}, Zr^{95}, Ba^{140}, H^3 и др.).

Концентрация главных растворенных газов в осадках полностью соответствует парциальному давлению их в атмосфере и растворимости при данных условиях: N_2 содержится до 12 мг/л, O_2 — до 6—8 мг/л и CO_2 — около 0,5—0,6 мг/л. Количество CO_2 определяет величину pH осадков: они преимущественно имеют слабокислую реакцию, pH изменяется в интервале 5—6,2. Наличие агрессивных газов (CO_2 и O_2), слабокислая реакция воды, а также присутствие микроорганизмов обусловливают сравнительно высокую растворяющую способность атмосферных осадков по отношению к горным породам. Опускаясь на поверхность Земли и проходя через почвенный горизонт, они обогащаются CO_2 биогенного генезиса и микрофлорой, накапливающимися в почве, вследствие чего растворяющая способность их резко увеличивается. Жидкие осадки являются, таким образом, мощным фактором, разрушающим и растворяющим горные породы, и формируют другие группы природных вод — поверхностные и подземные.

Химический состав вод облаков изучен недостаточно в связи с трудностями их опробования. Начало исследованиям в СССР было положено в 1950 г., после разработки методики взятия проб переохлажденной воды из облаков путем намораживания ее на приемную пластину заборника, выставленного из самолета. Результаты анализа вод облаков свидетельствуют о том, что по химическому составу они мало отличаются от жидких осадков. И в них большая роль принадлежит иону SO_4^{2-} и подчиненное значение — иону Cl^-; минерализация их составляет 3—15 мг/л, хотя в отдельных случаях отмечены и более высокие содержания растворенных веществ. Реакцию они имеют слабокислую — pH колеблется от 4,5 до 5,5; обнаружены ионы NH_4^+ в количестве 0,3—1,7 мг/л и ионы NO_3^- — 0,1—1,2 мг/л; микрокомпоненты не изучены.

Вода твердых атмосферных осадков (льда и снега) также исследована недостаточно. Данные свидетельствуют о том, что снег и лед таких районов, как Антарктида, Гренландия, высокогорные территории Кавказа и др., характеризуются очень низкой величиной минерализации, составляющей 3—5 мг/л, среди ионов преобладают HCO_3^- и Ca^{2+}, хлора присутствует совсем мало. По Г. А. Максимовичу и др. (1967), в пределах равнинных областей европейской части СССР минерализация снежных вод колеблется

от 0,7 до 36,3 мг/л, наиболее часто не превышает 15 мг/л. Преобладающим анионом является или HCO_3^-, или SO_4^{2-}, из катионов главная роль всегда принадлежит Ca^{2+}. Показатель концентрации водородных ионов (pH) изменяется от 5,1 до 6,3. Более низкая минерализация снежных вод Русской равнины по сравнению с дождевыми водами, по-видимому, связана с промерзанием почвенного покрова зимой, вследствие чего влияние почв и кор выветривания на химический состав атмосферных осадков резко уменьшается.

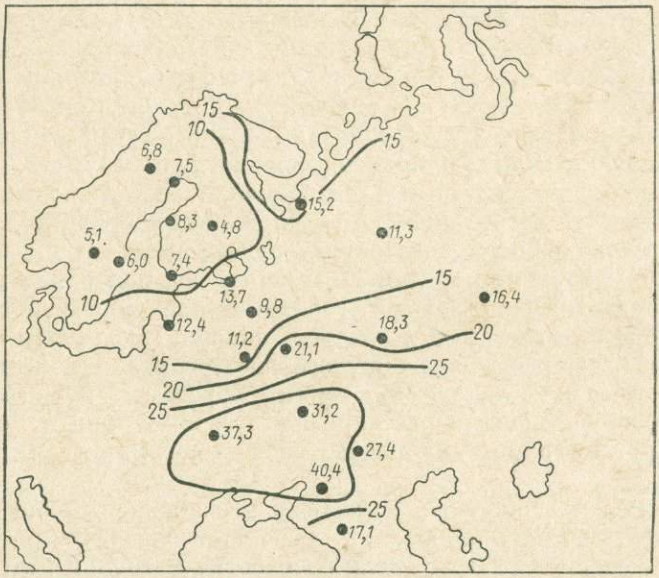


Рис. 53. Среднегодовая минерализация осадков, мг/л (Дроздова и др., 1964).

В распределении атмосферных осадков по площади и высоте достаточно четко выражены элементы гидрохимической зональности, несмотря на огромную динамичность атмосферы и на то, что в формировании осадков наряду с зональными факторами очень большая роль принадлежит факторам азональным.

Горизонтальная зональность изучена главным образом для территории европейской части СССР. Г. А. Максимович показал изменение состава осадков с севера на юг вслед за сменой ландшафтно-растительных зон: лесной зоне отвечают осадки преимущественно HCO_3—Ca-состава; степной и лесостепной — HCO_3 — $SO_4(SO_4—HCO_3)$—Ca; пустынной и полупустынной — SO_4—$Cl(Cl—SO_4)$—Ca—Na(Na—Ca).

В. М. Дроздова и др. составили в изолиниях серию карт, отражающих закономерности поведения величины минерализации и ряда других параметров. На рис. 53 видно, что минерализация осадков в целом возрастает с севера на юг, следуя, таким образом,

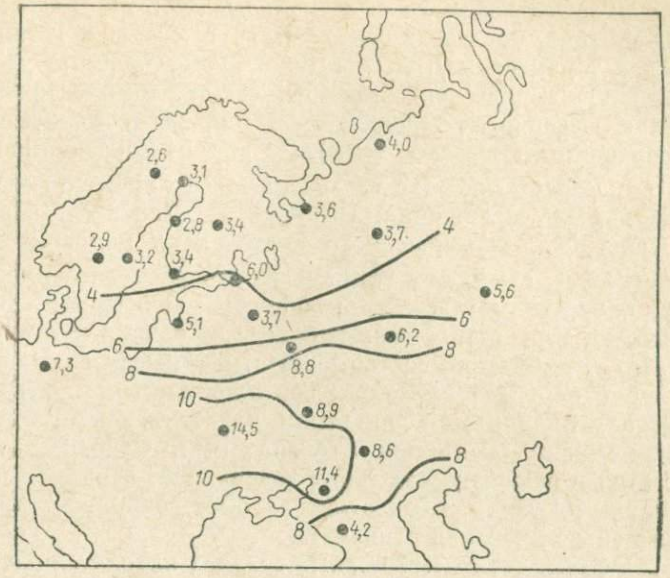


Рис. 54. Среднегодовая концентрация SO_4^{2-} в осадках, мг/л (Дроздова и др., 1964).

Рис. 55. Среднегодовая концентрация Cl^- в осадках, мг/л (Дроздова и др., 1964).

за сменой ландшафтно-климатических зон. На этом фоне отчетливо проявляется воздействие азональных факторов: самые высокие содержания растворенных веществ в осадках установлены в пределах территории Донбасса (т. е. промышленного угольного бассейна); явное повышение минерализации наблюдается и вдоль побережья Северного Ледовитого океана (за счет воздействия брызг соленой океанической воды). На рис. 54 показано поведение иона SO_4^{2-}, нарастающего с севера на юг и характеризующегося максимальными содержаниями в районе Донбасса. Изолинии хлора (рис. 55), подверженного значительно меньшим колебаниям, чем SO_4^{2-}, отражают влияние на его распределение, по-видимому, близости морских и океанических акваторий.

С высотой местности — при переходе от равнин к горным территориям — химический состав воды атмосферных осадков также закономерно изменяется. Количество их в этом направлении нарастает, а величина минерализации падает и преимущественно сульфатные воды сменяются карбонатными. Основная причина заключается в резком уменьшении содержания аэрозолей с высотой: в горах на абсолютных отметках 3000—4000 м их примерно в 40 раз меньше, чем над равнинами.

В связи с тем, что в атмосферных осадках находятся растворенные вещества, поступая на земную поверхность, они привносят в почву ряд элементов и их соединений. По расчетам А. А. Колодяжной, в районах европейской части СССР ежегодно выпадает от 50 до 80 т солей на 1 км^2; в наиболее крупных городах США — до 240 т, Великобритании — 360 т на 1 км^2. Интересно отметить, что при этом в почву попадают и такие важные для живых организмов элементы, как сера, кальций, азот, органические вещества и пр. По имеющимся данным ежегодно на гектар площади поступает больше всего серы — 5—6 кг/га, нередко 10—15 кг/га; кальция несколько меньше — от 3 до 12 кг/га, еще меньше азота — от 2 до 4 кг/га, органических веществ — до 4 кг/га.

§ 2. Океанические и морские воды

Океанические воды. Океан занимает две трети территории Земли. В нем сосредоточена основная масса природных вод — 1338 млн. км^3 при общем количестве воды на Земле 1385,6 млн. км^3. Уровень океана имеет самое низкое гипсометрическое положение, вследствие чего к нему направлен поверхностный и подземный сток с материков.

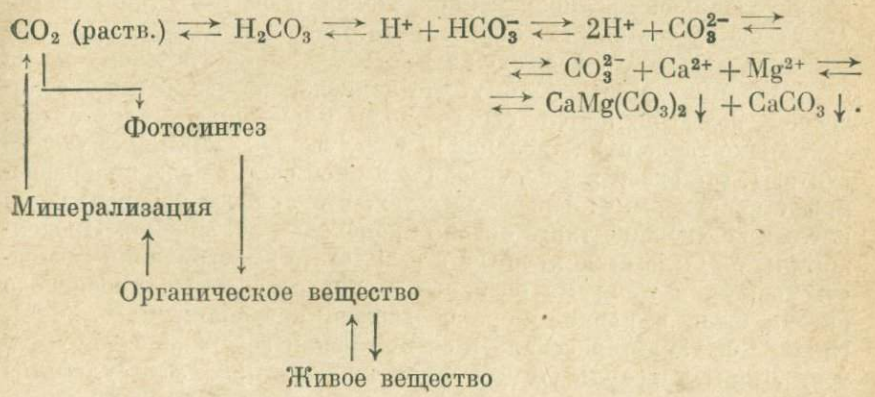
Формирование химического состава океанической воды тесно связано с историей развития океана.

По А. П. Виноградову, океан является продуктом планетарной дифференциации вещества в процессе направленного развития Земли, оболочкой, где собрана главная масса воды. Сущность планетарной дифференциации заключается в зонном проплавлении вещества мантии и движении легкоплавкого слоя к поверх-

ности Земли. При этом легкоплавкий слой распадается на две фазы: преимущественно силикатную и водную. Между фазами происходит перераспределение химических элементов, летучие компоненты сосредоточиваются главным образом в водной фазе. Водная фаза (ювенильный раствор), как менее вязкая, энергично движется к поверхности Земли, где стремится приспособиться к новым условиям, прийти в равновесие с ними, изменяя при этом свой состав. Таким образом, вода океана представляет собой «первичный ювенильный раствор», приспособившийся к условиям поверхности Земли.

Гипотетический состав первичного ювенильного раствора рассчитан А. П. Виноградовым на основании данных о летучих компонентах вещества мантии. Сопоставление составов современной океанической воды и гипотетического раствора (табл. 37) свидетельствует о том, что содержание хлора и брома осталось практически неизменным, количество прочих компонентов в современном океане снизилось, особенно сильно уменьшилось количество углерода. Хлор и бром дают с главными катионогенными элементами хорошо растворимые соединения, а углерод (в виде HCO_3^- и CO_3^{2-})— плохо растворимые; осадители известны и для других элементов, концентрация которых снизилась. Следовательно, сущность процесса приспособления океана заключается в сохранении в растворе компонентов с высокой растворимостью и выпадении компонентов, образующих труднорастворимые соединения.

Углерод переходит в осадок по схеме



До появления жизни на Земле (т. е. до образования биосферы) процесс осуществлялся в соответствии с первой ветвью схемы; главенствующее значение этой ветви (карбонатного равновесия) сохранилось и доныне. Вторая ветвь, несмотря на исключительную активность биохимических реакций, в количественном отношении, по-видимому, играет меньшую роль.

Ученые полагают, что жизнь зародилась еще в архейском океане, где стал развиваться фотосинтез, в результате которого начал

Таблица 37

Содержание легколетучих компонентов в первичном ювенильном растворе и воде современного океана (г/100 г воды) (Виноградов, 1964)

Компонент	Первичный ювенильный раствор	Вода современного океана	Компонент	Первичный ювенильный раствор	Вода современного океана
H_2O	—	—	Br	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
C	8	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	I	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
F	$6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	B	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Cl	1,4	1,9	N	$4 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$

выделяться свободный кислород. С этого момента появился мощный, направленно действующий фактор, приведший в конце концов к смене первоначальной восстановительной атмосферы Земли кислородно-азотной окислительной. Как указывает М. Г. Валяшко, «с момента стабилизации окислительной обстановки и состава атмосферы должны были стабилизироваться и формы существования и миграции главных элементов на поверхности Земли, а вместе с этим стал стабилизироваться и состав океанической воды» (1971, с. 102).

По мнению В. И. Вернадского, А. П. Виноградова, М. Г. Валяшко и других исследователей, океан лишь на самой ранней и сравнительно кратковременной стадии развития отличался по химическому составу от современного океана (имел сильнокислую реакцию воды). Произошедшая много миллионов лет тому назад стабилизация привела к тому, что концентрация и состав океанической воды являются своего рода планетарной константой.

Однако такое представление не единственно. Некоторые ученые считают, что океан и в палеозое имел иной состав воды по сравнению с современным. Предполагается, что процесс нейтрализации кислых вод первобытного океана происходил постепенно. Продолжительной была стадия, когда в результате выветривания господствовавших в то время основных и ультраосновных пород вода океана была в равной мере обогащена катионами Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} и характеризовалась очень низким содержанием сульфатов. Лишь в результате все нараставшего привноса сульфатов в океан водами суши он преобразовывался: уменьшалась относительная роль кальция, увеличивалась — магния, накапливались сульфаты магния, и в конце концов океаническая вода приобрела современный облик.

Источниками вещества, непрерывно поступающего в океан, служат материковый сток (водные растворы и взвеси), несущий в океан продукты разрушения самых различных горных пород; флюиды, образующиеся в результате дегазации мантии; эоловый перенос твердых частиц с поверхности суши; горные породы бере-

гов и осадки дна океана; атмосфера Земли; различные вещества (в том числе и газообразные), возникающие в самом океане биохимическим путем; живые организмы.

Среди перечисленных источников наибольший удельный вес на современном этапе развития океана имеет материковый сток. Однако расчеты, выполненные А. П. Виноградовым, свидетельствуют о том, что содержания некоторых элементов, находящихся в настоящее время в океанической воде, никак не могут быть объяснены процессами разрушения горных пород и сноса вещества в океан с материковым стоком. Этими элементами являются Cl, Br, B, S и др.; они «избыточны» в воде океана в сотни раз, что может быть связано только с поступлением их в океан за счет дегазации мантии (наиболее интенсивной на ранней стадии развития океана). Таким образом, ряд элементов «изначален» в океане, а последующее его развитие лишь поддерживает их около каких-то средних содержаний.

Так же непрерывно, как и привнос, из океана осуществляется вынос вещества в результате процессов осадкообразования, отделения морей и заливов, ветрового переноса с брызгами воды и испарения с водной поверхности, ухода газообразных веществ в атмосферу Земли, пропитывания океанической водой илов (формирования иловой воды), извлечения ряда химических элементов при ассимиляции их живыми организмами.

Между приходом и расходом вещества в океане существует динамическое равновесие, которое обеспечивает определенную стабильность большинства компонентов океанической воды. Солевая масса океана, составляющая $56 \cdot 10^{15}$ т, настолько велика и поэтому инертна по сравнению с отдельными элементами баланса — приходной и расходной статьями, — что нужны многие миллионы лет, чтобы изменить ее хотя бы даже незначительно.

В химическом составе океанической воды обнаружены почти все элементы Периодической системы (табл. 38). Главные компоненты содержатся в количестве (г/кг): Cl^- — 19,353, SO_4^{2-} — 2,712, HCO_3^- — 0,142, Na^+ — 10,76, Mg^{2+} — 1,294, Ca^{2+} — 0,413, K^+ — 0,387.

Выраженный формулой М. Г. Курлова, средний состав воды океана таков:

$$M_{35}\,\frac{Cl_{90}SO_9^4(HCO_{0,4}^3)}{Na_{77}(K_{1,6})Mg_{18}(Ca_3)}.$$

Из формулы Курлова видно, что для океана характерен следующий порядок распределения главных компонентов:

$$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-;\quad Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+.$$

По классификации Курнакова — Валяшко океаническая вода принадлежит к сульфатному типу (хлоридно-магниевому подтипу).

Известно, что соотношения между концентрациями главных

Средние содержания элементов в океанической воде (мг/л) (Хорн, 1972)

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
H	108 000	Ag	0,00004
He	0,000005	Cd	0,00011
Li	0,17	In	< 0,02
Be	0,0000006	Sn	0,0008
B	4,6	Sb	0,0005
C	28	Te	—
N	0,5	I	0,06
O	857 000	Xe	0,0001
F	1,3	Cs	0,0005
Ne	0,0001	Ba	0,03
Na	10 500	La	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
Mg	1 350	Ce	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$
Al	0,01	Pr	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
Si	3	Nd	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$
P	0,07	Pm	—
S	885	Sm	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
Cl	19 000	Eu	$4{,}6 \cdot 10^{-7}$
Ar	0,6	Gd	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$
K	380	Tb	—
Ca	400	Dy	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$
Sc	0,00004	Ho	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
Ti	0,001	Er	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$
V	0,002	Tu	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$
Cr	0,00005	Yb	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
Mn	0,002	Lu	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$
Fe	0,01	Hf	—
Co	0,0005	Ta	—
Ni	0,002	W	0,0001
Cu	0,003	Re	—
Zn	0,01	Os	—
Ga	0,00003	Ir	—
Ge	0,00007	Pt	—
As	0,003	Au	0,000004
Se	0,004	Hg	0,00003
Br	65	Tl	< 0,00001
Kr	0,0003	Pb	0,00003
Rb	0,12	Bi	0,00002
Sr	8	Po	—
Y	0,0003	At	—
Zr	—	Rn	$0{,}6 \cdot 10^{-15}$
Nb	0,00001	Fr	—
Mo	0,01	Ra	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
Tc		Ac	—
Ru		Th	0,00005
Rh	—	Pa	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$
Pd	—	U	0,003

компонентов Мирового океана остаются примерно постоянными в разных частях океана, что является следствием достаточно хорошего перемешивания вод (волнения, течения, конвекционные токи и пр.). Так, например, коэффициент Br/Cl составляет 0,0033, SO_4/Cl — 0,14, Na/Cl — 0,55, Mg/Cl — 0,066 и т. д. Необходимо, однако, учесть, что такое постоянство выявлено главным образом при исследовании проб воды, взятых близ поверхности. Кроме того, оно ни в какой мере не распространяется на те компоненты, которые активно участвуют в биологическом обмене присутствующих в океанической воде живых организмов (т. е. на соединения углерода, азота, фосфора и др.).

Суммарное содержание в граммах всех твердых минеральных растворенных веществ в 1 кг воды (при условии, что бром и йод замещены эквивалентным количеством хлора, все углекислые соли переведены в окиси, а все органические вещества сожжены при температуре 480° С) называется соленостью океанической воды (Шишкина, 1974). Соленость принято выражать в тысячных долях весовых единиц (промилле) и обозначать S ($^0/_{00}$); примерно она отвечает величине минерализации.

Между соленостью воды океана и содержанием в ней хлора существует довольно простая зависимость, позволяющая по количеству хлора (который аналитически легко определяется) находить соленость. Известны различные расчетные формулы; наиболее часто пользуются формулой Кнудсена — Серенсена

$$S\,(^0/_{00}) = 0{,}030 + 1{,}8050\ \mathrm{Cl}, \qquad (41)$$

где 1,8050 Cl — концентрация хлора, выраженная в промилле.

Формы нахождения химических элементов в океанической воде изучены недостаточно. Более или менее определенно они установлены для главных компонентов, из которых только Cl^-, Na^+ и K^+ присутствуют в виде простых ионов, прочие же образуют еще и ионные пары различного состава (см. гл. VIII, § 1).

Несмотря на примерное постоянство количественных соотношений между главными компонентами химического состава океанической воды, абсолютная величина солености воды и содержание в ней различных компонентов колеблются и неодинаковы в разных частях Мирового океана. Колебания выражены как по площади, так и по вертикали разреза водного слоя и обусловливают горизонтальную и вертикальную гидрохимическую зональность океанических вод.

Горизонтальная гидрохимическая зональность определяется взаимоотношением трех основных факторов: величины испарения, количества атмосферных осадков и роли материкового стока. По О. А. Алекину, летом в северном полушарии отчетливо выделяются следующие зоны: 1) полярная и субполярная, характеризующиеся наиболее низкой соленостью воды, составляющей 32—34$^0/_{00}$, что объясняется малой величиной испарения при значительных материковом стоке и количестве

осадков; 2) тропическая и субтропическая, где наблюдается максимальная для поверхности океана соленость воды, достигающая на отдельных участках 37,5‰, что определяется в основном высоким испарением при сравнительно низкой величине материкового стока; 3) экваториальная, в пределах которой соленость несколько меньше, чем в тропической, и составляет 34,5—35,5‰, что объясняется преобладанием в экваториальной зоне штилевой погоды со значительной облачностью и большим количеством атмосферных осадков.

В южном полушарии описанные зоны повторяются, вследствие чего по обе стороны от экватора располагаются два тропических максимума солености.

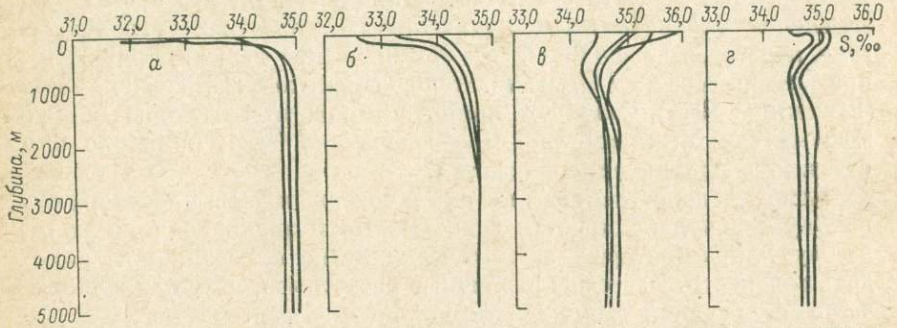


Рис. 56. Типы изменения солености воды по глубинам в Мировом океане (Алекин, 1966).
а — полярный; *б* — субполярный; *в* — умеренно тропический; *г* — экваториально-тропический.

Вертикальная гидрохимическая зональность установлена в Мировом океане по главным компонентам (сумму которых отражает соленость воды), ряду второстепенных компонентов, микрокомпонентов, газов и живых организмов.

С учетом *солености* воды выделены четыре основных типа (рис. 56) изменения ее по глубине (Степанов, Шагин, 1961): 1) полярный, характеризующийся сильным опреснением поверхностного слоя (50—100 м) и постоянством концентрации солей до изученных глубин; 2) субполярный, отличающийся от предыдущего меньшей величиной опреснения, но проникновением опресненных вод на большую глубину; 3) умеренно тропический, имеющий самую высокую соленость у поверхности, затем следует минимум, обязанный поступлению опресненных вод полярного и субполярного происхождения (за счет океанических течений), некоторое падение солености ко дну объясняется проникновением придонных вод, формирующихся в районе Антарктиды; 4) экваториально-тропический, характеризующийся самым сложным изменением солености с глубиной, — минимум у поверхности, связанный с дождливой погодой в районе экватора, затем максимум, обязанный поступлению соленых вод со стороны тропиков, затем опять

минимум, образующийся за счет течений из полярных и субполярных областей, затем соленость становится более или менее постоянной и лишь в придонных слоях наблюдается незначительное ее уменьшение.

Рассмотренные типы не охватывают всего многообразия изменения солености океанических вод с глубиной, но все же они дают общее представление о характере процессов, вызывающих вертикальную зональность вод океана. Можно полагать, что главную роль играют зональные факторы (преимущественно климатические), обусловливающие дифференциацию солености вод у поверхности океана, и океанические течения, в сильной мере влияющие на изменение солености по глубине.

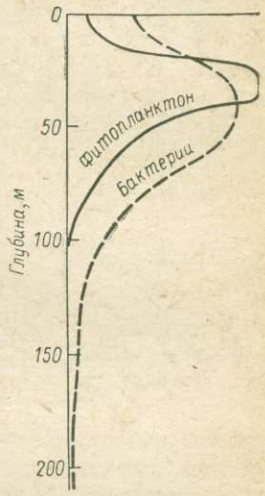


Рис. 57. Распределение бактерий и фитопланктона по глубинам океана около Калифорнии (Алекин, 1966).

Вертикальная зональность, выраженная в распределении таких компонентов, как соединения азота, фосфора, кремния, органических веществ, растворенных газов и т. д., зависит главным образом от деятельности живых организмов. Исследования показывают, что наибольшая роль принадлежит при этом *фитопланктону и бактериям.*

Фитопланктон осуществляет в огромных масштабах фотосинтез и для поддержания жизни нуждается в соответствующих освещении, температуре, а также в определенных минеральных питательных веществах. Бактерии разлагают органические вещества, вовлекая тем самым во взаимодействие ряд химических элементов. Фитопланктон, находясь в зависимости от солнечного света, обитает только в верхних слоях океана, но не у самой поверхности, где ему мешают волнения. Наибольшее количество бактерий также приурочено к верхней части океанической воды.

На рис. 57 показано распределение фитопланктона и бактерий по вертикали водного слоя. Из рисунка отчетливо видно, что максимум и тех, и других приурочен к глубинам, не превышающим 50—100 м. Совпадение максимумов связано с тем, что основной пищей бактериям служат вещества отмерших живых существ (и, в частности, планктона), а также продукты их жизнедеятельности. В результате бактерии выполняют две функции: санитарную, поскольку они очищают воду от остатков организмов, и биологическую, так как они возвращают воде необходимые для развития фитопланктона (и других организмов) неорганические вещества (CO_2, соединения азота, фосфора и др.).

На рис. 58 отражено поведение по вертикали разреза океанической воды соединений *фосфора, азота и кремния.* Связь их с распределением фитопланктона и бактерий несомненна:

содержания этих компонентов минимальны в верхних слоях, где они потребляются живыми организмами и где регенерация их бакте-

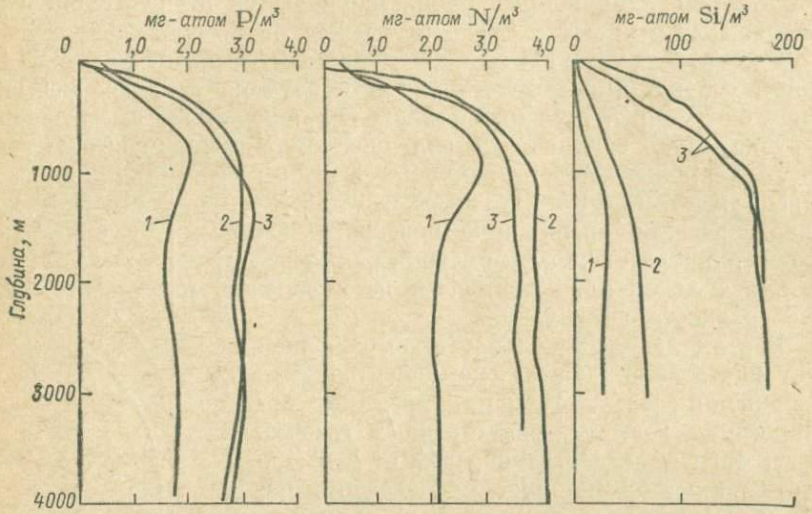


Рис. 58. Распределение по глубинам фосфатов, нитратов и кремния в основных районах океанов (Алекин, 1966).

Океан: 1 — Атлантический; *2* — Тихий; *3* — Индийский.

риями не компенсирует потребления. В глубинах океана концентрация выравнивается; здесь не только отсутствуют процессы, уменьшающие их содержание, но и протекают реакции образования за счет минерализации поступающих сверху остатков организмов или (для кремния) частичного растворения кремниевых панцирей животных.

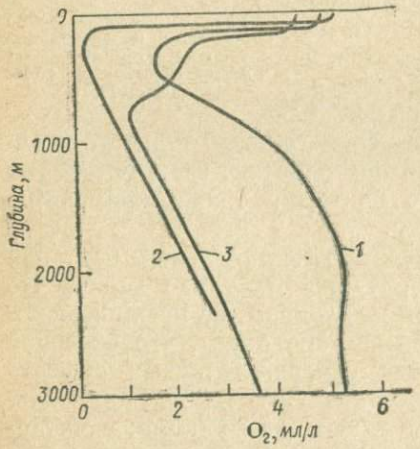


Рис. 59. Характерные кислородные профили океанов (Хорн, 1972).

Океан: 1 — Атлантический; *2* — Тихий; *3* — Индийский.

В океанической воде растворенные *органические вещества* представлены различными соединениями: пектиновыми, гумусовыми, аминокислотами, углеводами, жирными кислотами и др. Формируются они в верхних слоях океанической воды преимущественно в процессе жизнедеятельности организмов и разрушения их тканей после отмирания; какая-то часть их (представленная главным образом растворимым гумусом) поступает с материковым стоком. Общее содержание (в пересчете на $C_{орг}$) колеблется от 1,3—1,8 до 4—6 мг/л. Основная масса находится в верхней

100-метровой толще воды, где отмечена и наибольшая изменчивость их количества; с глубиной концентрация растворенных органических соединений уменьшается.

Растворенные в океанической воде газы поступают из атмосферы, а также накапливаются в результате биохимических процессов и вулканической деятельности. Главными газами являются O_2, CO_2 и N_2.

В распределении *кислорода* отчетливо выражена вертикальная зональность (рис. 59). Выделяются три зоны: 1) верхняя, где количество кислорода обычно достигает предела насыщения его при данных температуре и солености воды, в отдельные моменты за счет фотосинтеза может наступать перенасыщение, но вследствие перемешивания воды происходит выравнивание с атмосферой и содержание кислорода оказывается более или менее постоянным (5—8 мг/л); 2) промежуточная, характеризующаяся минимальной концентрацией растворенного кислорода (до 0,5—1 мг/л), поскольку он интенсивно затрачивается на биологические (дыхание живых существ) и биохимические процессы; 3) глубинная, занимающая основную часть океана, начиная примерно с 1400—1600 м, где количество кислорода является сравнительно высоким и достигает 5 мг/л. Источником кислорода здесь служат течения, несущие из Арктики и Антарктики обогащенные кислородом холодные воды. На больших глубинах вследствие бедности жизни и замедленности биохимических процессов из-за низких температур (1—2° С) кислород практически не расходуется.

Интересно отметить, что концентрация кислорода оказывается значительной (3,7—4,6 мг/л) даже в таких впадинах Тихого океана, как Филиппинская, Марианская, Тонга и др., глубина которых свыше 8000 м.

Весьма большое значение имеет в океанических водах *углекислый газ*. Его абсолютное содержание низкое и обычно не выходит за пределы 1 мг/л, что объясняется малым парциальным давлением CO_2 в атмосфере, с которой он находится в динамическом равновесии. Углекислый газ определяет состояние карбонатной системы океанической воды, участвуя в трех основных группах процессов: взаимодействии атмосфера — океан, биохимических и химических реакциях, накоплении океанических осадков.

Очень важным является взаимодействие атмосфера — океан: при $p\,CO_{2\,атм} \geqslant p\,CO_{2\,воды}$ океан поглощает CO_2 из воздуха, при $p\,CO_{2\,атм} < p\,CO_{2\,воды}$ углекислый газ выделяется из воды океана. Таким образом, океан выступает в качестве регулятора содержания CO_2 в атмосфере, а следовательно, оказывает огромное влияние на климатические условия Земли, поскольку с величиной CO_2 в атмосфере связана интенсивность теплоотдачи Земли в мировое пространство.

В биохимических и химических реакциях CO_2, регулируя величину pH воды океана, воздействует на поведение многих компонентов, в том числе и участвующих в биологическом

круговороте. Сдвиг карбонатного равновесия, обусловленный потерей CO_2 из океанической воды (фотосинтез, уход в атмосферу и др.), приводит к осаждению из нее различных карбонатных пород — кальция, арагонита, доломита и т. д. Увеличение количества CO_2 (разложение органического вещества, дыхание животных и др.) вызывает растворение карбонатов.

Распределение растворенного CO_2 по вертикали водного слоя характеризуется минимумом его близ поверхности (из-за потребления на фотосинтез и выравнивания с атмосферой) и увеличением с глубиной, что обусловлено выделением CO_2 при процессах минерализации погибших организмов и резким сокращением его потерь.

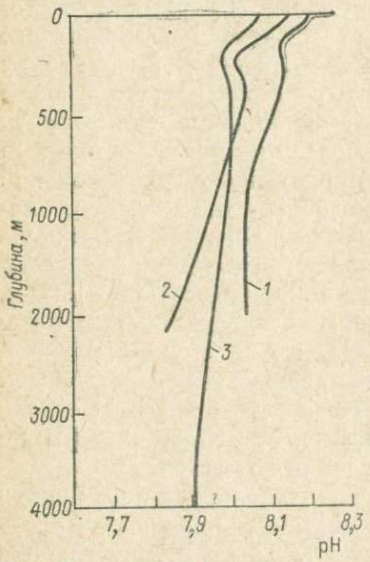


Рис. 60. Изменение величины pH по глубинам океанов (Алекин, 1970).
1 — Атлантический океан; *2* — Тихий океан; *3* — Северная полярная область.

Азот среди растворенных газов океанической воды обладает концентрацией, отвечающей его растворимости, зависящей от величины упругости в атмосфере, температуры и солености воды. Распространяясь равномерно в толще океанической воды за счет ее перемешивания, он характеризуется более или менее постоянным содержанием (до 12—14,5 мг/л) вследствие инертности и неспособности вступать в биохимические и химические процессы.

Отчетливая вертикальная зональность установлена в распределении океанических вод с различной величиной *показателя концентрации водородных ионов* (рис. 60). В целом вода характеризуется слабощелочной реакцией, pH изменяется в сравнительно узком интервале — от 7,9 до 8,3. Самые высокие значения типичны для поверхностных слоев, поскольку CO_2, оказывающий основное влияние на pH, затрачивается здесь на фотосинтез и присутствует в минимальном количестве. С глубиной вследствие повышения концентрации CO_2 величина pH понижается сначала быстро, а затем более медленно.

Таким образом, для океана установлена зональность в размещении многих компонентов химического состава воды. Следует подчеркнуть, однако, что зональное распределение макрокомпонентов, нашедшее отражение в изменении солености воды, характеризуется относительно небольшими колебаниями величин и определяется воздействием преимущественно двух групп факторов: климатических и наличия океанических течений. Сравнительно большим колебаниям подвержены содержания ряда «второстепенных» и микрокомпонентов, а также растворенных газов.

Анализ закономерностей их поведения показывает непосредственную связь их с живым веществом и свидетельствует об огромной роли в жизни океана биохимических процессов.

Морские воды. Воды морей, имея много общего с водами океаническими, по ряду гидрохимических параметров на них не похожи. Отличия зависят от степени изолированности моря от океанов: чем она больше, тем значительнее влияние на химизм морской воды соотношения испарения, количества осадков и величины материкового стока; важную роль играют также глубина морских впадин и отсутствие в их пределах крупных течений, столь характерных для океана.

Взяв в качестве примера моря, омывающие Советский Союз, можно разделить их на две группы: открытые и внутренние.

О т к р ы т ы е м о р я — Охотское, Берингово, Японское и пр. — мало отличаются от океана по химическому составу, так как они хорошо сообщаются с океаном. Средняя соленость воды в них составляет от 29—30‰ (Охотское море) до 34‰ (Берингово и Японское моря). С глубиной наблюдается равномерное увеличение солености. По преобладающим главным компонентам, так же как и в океане, воды хлоридно-сульфатно-натриево-магниевые и относятся к хлоридно-магниевому подтипу сульфатного типа. Поскольку соотношение главных ионов соответствует океаническому, то по величине «хлорности», пользуясь формулой Кнудсена — Серенсена, можно сосчитать величину солености воды открытых морей.

Открытые моря характеризуются сравнительно высоким содержанием таких компонентов, как соединения фосфора, азота и кремния. Особенно много их в водах Берингова моря, которое по этому признаку выделяется среди других морей Мирового океана. Вертикальная зональность в распределении этих компонентов такая же, как и в океане.

Поведение кислорода по глубине в водах открытых морей в общем аналогично его поведению в океане, и лишь в Японском море отмечено отсутствие кислородного минимума (т. е. второй, промежуточной зоны, наблюдающейся в океане). Это объясняют хорошим конвективным перемешиванием вод Японского моря.

В н у т р е н н и е м о р я по химизму очень сильно отличаются от вод открытого океана. В формировании их режима весьма велико влияние климатических факторов и материкового стока. Чем интенсивнее они действуют, тем больше преобразуется химический состав воды внутренних морей и тем значительнее разница в соотношении главных ионов в морской воде по сравнению с океанической (табл. 39).

Балтийское море характеризуется низкой соленостью, не превышающей в центральной его части 10—16‰ и сокращающейся до 2—5‰ в Финском заливе. Это объясняется наличием большого материкового стока, расположением моря в зоне избыточного увлажнения и затрудненной связью с океаном.

Таблица 39

Химический состав воды некоторых морей (Алекин, 1966)

Море	Формула Курлова (средн. данные)	Соотношение между соленостью и хлорностью
Балтийское	—	$S(‰) = 0{,}115 + 1{,}805\ Cl$
Черное	$M_{18}\ \frac{Cl_{90}SO_9^4HCO_1^3}{Na_{77}Mg_{17}Ca_4}$	$S(‰) = 0{,}184 + 1{,}795\ Cl$
Каспийское	$M_{12{,}8}\ \frac{Cl_{69}SO_{29}^4HCO_2^3}{Na_{65}Mg_{28}Ca_8}$	$S(‰) = 0{,}140 + 2{,}360\ Cl$
Аральское	$M_{10}\ \frac{Cl_{58}SO_{39}^4HCO_3^3}{Na_{59}Ca_{25}Mg_{15}}$	$S(‰) = 0{,}260 + 2{,}791\ Cl$

Черное, Каспийское и Аральское моря приурочены к аридной зоне, однако и они имеют пониженную соленость.

В Черное море через пролив Босфор проникает глубинное Средиземноморское течение с соленостью около $35‰$; в обратном направлении близ поверхности движется черноморская вода с соленостью приблизительно $18‰$. В результате в Черном море солевой баланс примерно уравновешивается и создается резко выраженная стратификация воды по величине солености: до глубин 60—100 м она составляет 17,5—$18‰$, а далее возрастает до $22{,}3‰$. Наличие резкого градиента солености приводит к специфике гидрохимических условий Черного моря. По глубине в нем отчетливо выражены три зоны: верхняя (примерно до 100 м), где всегда присутствует кислород в количестве до 6,5—7,0 мг/л; промежуточная (до 300 м), где кислорода очень мало и появляется сероводород, и нижняя, глубинная (свыше 300 м), где кислорода практически нет, а содержание H_2S достигает 7,0 мг/л (Шишкина, 1974). Из сказанного следует, что в глубинах Черного моря в связи с биохимическим восстановлением сульфатов создалась анаэробная обстановка. Это повлияло на распределение в водах моря ряда компонентов: иона SO_4^{2-} сравнительно много у поверхности, однако количество его снижается с глубиной; нитраты присутствуют только у поверхности, на глубине их нет, но зато очень много иона NH_4^+; на глубине установлено высокое содержание фосфатов и т. д. Отмеченные особенности являются результатом весьма плохого перемешивания воды в Черном море, вследствие чего вещества, образующиеся на глубинах за счет минерализации органических соединений в восстановительной обстановке, с большим трудом попадают в поверхностные слои моря.

Каспийское и Аральское моря уже давно (на протяжении десятка тысячелетий) потеряли связь с Мировым океаном, и поэтому

по химическому составу их воды отличаются от океанической воды резко возросшей ролью сульфатов и щелочных земель и соответственно уменьшением количества хлоридов натрия (см. табл. 39).

В режиме Каспийского моря большая роль принадлежит материковому стоку и потере солей, выносимых в залив Кара-Богаз-Гол. В последнем сильное испарение в условиях аридного климата создает высокую концентрацию солей, в связи с чем там происходит садка мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и галита (NaCl). По характеру вертикальной стратификации вод Каспийское море похоже на Черное: в нем также отмечено полное отсутствие кислорода в придонных слоях и наличие сероводорода (до 0,2 мг/л). Однако из-за значительно лучшего перемешивания вод Каспийского моря такая мощная сероводородная зона, как в Черном море, в нем не формируется.

Аральское море (в настоящее время оно принадлежит к числу крупных озер) среди всех рассмотренных морей наиболее существенно отличается от океана. В нем очень много сульфатов и щелочных земель, так что вода его, являясь по химическому типу сульфатной, относится к сульфатно-натриевому подтипу (в отличие от океана и прочих морей, которые имеют хлоридно-магниевый подтип). В балансе моря большую роль играют материковый сток и потеря солей в многочисленных мелких заливах и соляных озерах, где после высыхания соли развеваются ветром. В результате устанавливается приблизительное равновесие в солевом балансе, обеспечивающее сравнительно равномерное распределение солености воды Аральского моря по площади и глубине.

Процессы фотосинтеза осуществляются в Аральском море не фитопланктоном (которого здесь очень мало), а высшей водной растительностью и происходят у дна вследствие мелководности и большой прозрачности воды. В связи с этим химизм воды Аральского моря характеризуется некоторыми специфическими чертами. Величина pH возрастает с глубиной и на отдельных участках достигает 9, что в сильной мере влияет на карбонатное равновесие в воде, сдвигая его в сторону ионов HCO_3^- и CO_3^{2-}; газовый состав отличается высоким содержанием кислорода во всей толще воды моря, нередко наблюдается перенасыщение кислородом, что объясняется незначительным расходом его на окислительные процессы и дыхание живых существ (которых в Аральском море мало). Сравнительную бедность живыми организмами связывают с малым содержанием в водах моря таких важных питательных веществ, как соединения фосфора, азота и кремния.

Таким образом, разные океаны в силу специфики формирования химического состава вод Мирового океана характеризуются большим сходством, в то время как внутренние моря имеют существенные черты отличия и от океана, и друг от друга. Воды Мирового океана с их огромной солевой массой, изначально возникшей на раннем этапе развития Земли в связи с дегазацией мантии, сравнительно инертны и во все последующие периоды изменялись

лишь незначительно, по-видимому, под влиянием воздействия литосферы и газовой оболочки Земли (с их водами). В то же время внутренние моря, все больше и больше утрачивающие связь с Мировым океаном, непрерывно преобразуются под воздействием этих оболочек и постепенно приобретают черты, свойственные водам суши.

§ 3. Речные воды

В реках сосредоточено всего лишь 2,1 тыс. км³ воды, что составляет 0,00015% от общего количества влаги на Земле. Однако, имея самые высокие среди природных вод скорости передвижения, воды рек осуществляют огромную работу по миграции химических элементов. Они смывают и разрушают горные породы и почвы, перемещают растворенные и взвешенные вещества в пониженные районы суши, моря и океан, отлагают часть веществ по пути своего движения.

Формирование химического состава речных вод, обусловленное взаимодействием компонентов порода—вода—газ—живые организмы, характеризуется специфическими чертами.

С горными породами речные воды реагируют непосредственно и опосредованно, через метеорные и подземные воды, которые участвуют в питании рек. Вследствие того, что в обоих случаях породы принадлежат зоне гипергенеза, точнее, располагаются выше базисов дренирования, породы характеризуются промытостью от легко воднорастворимых солей. Из-за больших скоростей движения речных вод и быстрой смены вод в русле они взаимодействуют с породами ограниченное время. Благодаря сказанному речные воды земного шара в подавляющем числе случаев имеют низкую минерализацию и играют важную практическую роль как источники пресной воды.

Специфика речных вод — их высокая динамичность и хорошая аэрированность — не способствует интенсивному развитию в них микроорганизмов. Живые существа представлены преимущественно высшей растительностью и животными, вследствие чего для рек не типичны (в больших масштабах) процессы фотосинтеза и минерализации, связанные с деятельностью планктона и бактерий, а значит, не характерны и газы биохимического происхождения. Такие газы, даже возникая по тем или иным причинам на отдельных участках, не могут сохраниться в речных водах из-за перемешивания и тесного контакта их с атмосферой. Поэтому в речных водах основными являются газы воздушного происхождения.

По О. А. Алекину, химический состав речных вод (главным образом суммарное содержание в них макрокомпонентов) позволяет разделить реки на четыре группы, отличающиеся величиной минерализации воды и преобладающими компонентами: 1) с малой минерализацией — до 200 мг/л; 2) со средней минерализацией —

200—500 мг/л; 3) с повышенной минерализацией — 500—1000 мг/л; 4) с высокой минерализацией — более 1000 мг/л.

Воды с малой и средней минерализацией являются по первым главным ионам преимущественно HCO_3—Ca, с повышенной минерализацией — $SO_4(HCO_3)$—Ca(Na), с высокой — $Cl(SO_4)$—Na. Большинство рек земного шара имеет минерализацию до 500 мг/л (т. е. малую и среднюю). В связи с широким распространением рек с малой и средней минерализацией для них наиболее типичен следующий порядок распределения макрокомпонентов:

$$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-; \quad Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+.$$

Воды рек по классификации Курнакова—Валяшко в подавляющем числе случаев относятся к сульфатному типу (SO_4—Na-подтипу), реже — к карбонатному. В табл. 40 приведен для примера химический состав воды некоторых рек СССР, отображенный формулой М. Г. Курлова. Поскольку речные воды являются главным образом разбавленными растворами, макрокомпоненты присутствуют в них в ионной форме.

Таблица 40

Химический состав воды некоторых рек СССР (Алекин, 1970)

Река	Формула Курлова	Химический тип и подтип (по классификации Курнакова — Валяшко)
Сев. Двина (д. Звоз, 27 V 1947 г.)	$M_{0,3}\,\frac{HCO_{59}^{3}SO_{29}^{4}Cl_{12}}{Ca_{61}Mg_{22}Na_{17}}$	Сульфатный, SO_4—Na
Нева (с. Ивановское, 9 VII 1946 г.)	$M_{0,05}\,\frac{HCO_{69}^{3}Cl_{17}SO_{13}^{4}}{Ca_{61}Na_{23}Mg_{16}}$	То же
Волхов (г. Новгород, 29 VI 1938 г.)	$M_{0,19}\,\frac{HCO_{49}^{3}Cl_{40}SO_{11}^{4}}{Ca_{51}Na_{31}Mg_{18}}$	Сульфатный, Cl—Mg
Юж. Буг (г. Александровск, 30 III 1939 г.)	$M_{0,4}\,\frac{HCO_{84}^{3}SO_{10}^{4}Cl_{6}}{Ca_{60}Mg_{28}Na_{12}}$	Сульфатный, SO_4—Na
Белая (г. Уфа, 2 IX 1940 г.)	$M_{0,6}\,\frac{HCO_{52}^{3}SO_{41}^{4}Cl_{7}}{Ca_{67}Mg_{24}Na_{9}}$	То же
Пяндж (с. Такой, 15 VII 1940 г.)	$M_{0,3}\,\frac{HCO_{68}^{3}SO_{24}^{4}Cl_{8}}{Ca_{88}Mg_{8}Na_{4}}$	» »
Енисей (г. Красноярск, 20 IX 1936 г.)	$M_{0,1}\,\frac{HCO_{89}^{3}SO_{6}^{4}Cl_{5}}{Ca_{71}Mg_{24}Na_{5}}$	Сульфатный, Cl—Mg

В питании рек участвуют метеорные и подземные воды. Соотношение источников питания в значительной мере определяется

принадлежностью бассейна реки к той или иной климатической зоне, а в границах каждой зоны — временем года. Вследствие этого реки характеризуются четкой зависимостью величины минерализации воды от расхода воды или модуля стока, т. е. расхода, отнесенного к единице площади бассейна реки.

Корреляция минерализации и модуля стока для рек, находящихся в различных климатических зонах, показана на рис. 61, *а*.

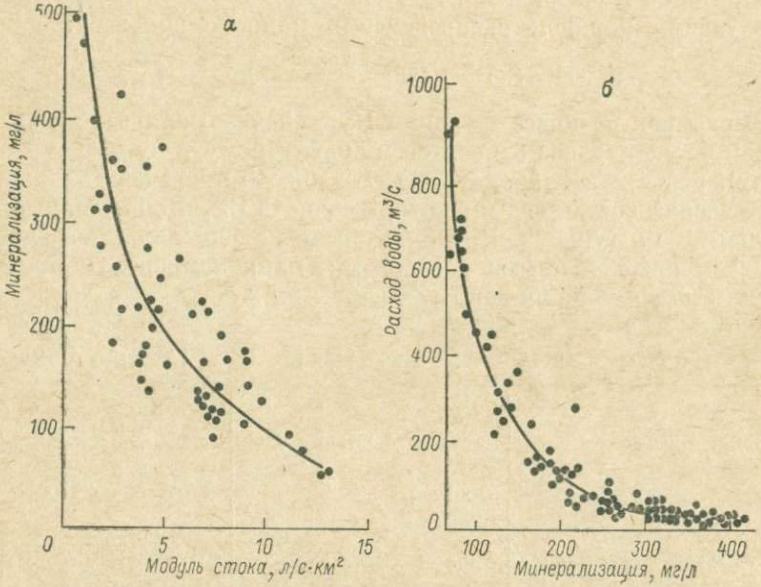


Рис. 61. Связь минерализации с водностью рек (Алекин, 1970).
а — связь среднегодовой (взвешенной по водному стоку) минерализации с модулем стока для 53 крупных и средних рек СССР; *б* — связь минерализации и расхода воды р. Днепр (г. Смоленск), 1950—1955 гг.

Из рисунка следует, что наиболее водные реки, бассейны которых располагаются в гумидных зонах, имеют самую низкую минерализацию, с уменьшением водного стока минерализация возрастает. Аналогичная зависимость между минерализацией и водностью (расходом) характерна и для каждой отдельной реки (рис. 61, *б*): максимальным расходам отвечают наиболее низкие минерализации, минимальным — наиболее высокие.

Поскольку существует корреляционная связь типа $M = f(Q)$, можно составлять конкретные уравнения на основании исследования кривых, отражающих поведение какого-либо компонента (например, хлора) в зависимости от расхода той или иной реки. Так, для р. Волги корреляционное уравнение, по Л. К. Блинову, имеет вид $Q^{-0,63} = 0,035^{Cl^-}$. Однако далеко не для всех рек кривые поддаются математической обработке, у некоторых рек связь M и Q практически отсутствует. Как указывает О. А. Алекин,

в общем случае корреляция между M и Q тем лучше, чем однороднее данный бассейн в отношении условий, определяющих состав воды, и чем меньше его водосборная площадь.

Изучение особенностей изменения минерализации речной воды в зависимости от времени года позволяет выделять типы гидрохимического режима рек. На территории СССР О. А. Алекиным установлено шесть основных типов *.

Для примера на рис. 62 приведены три из них: 1) восточноевропейский тип (рис. 62, *а*), для которого характерны совпадение времени наступления минимума минерализации с максимумом расхода реки и сравнительно большая годовая амплитуда колебания количества растворенных солей; 2) сибирский тип (рис. 62, *б*), отличающийся несовпадением во времени минимума минерализации и максимума расхода реки (первый наступает позже второго), амплитуда колебания минерализации примерно такая же, как и в реках восточноевропейского типа; 3) дальневосточный тип (рис. 62, *в*), характеризующийся очень малой амплитудой колебания во времени количества растворенных в воде солей и отсутствием четко выраженной связи между расходом реки и мнерализацией воды.

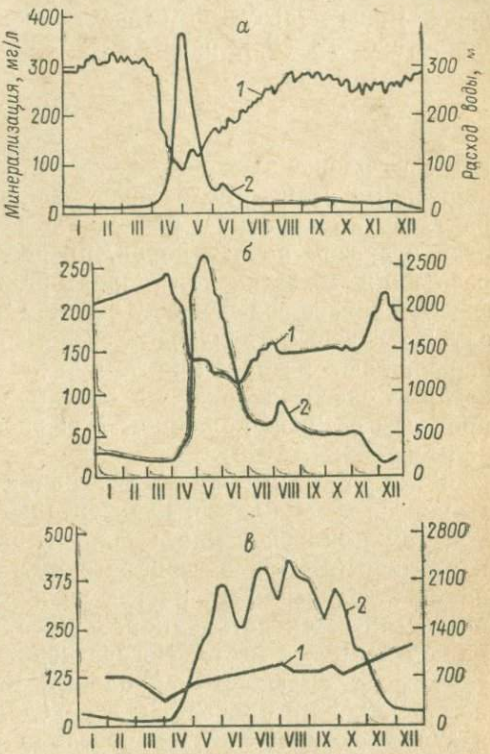


Рис. 62. Зависимость минерализации от расхода воды (Алекин, 1970).

а — р. Луга (ст. Толмачево), 1946 г.; *б* — р. Иртыш, 1945 г.; *в* — р. Амур (г. Хабаровск), 1955 г. *1* — минерализация; *2* — расход воды.

Весьма важной величиной, позволяющей судить о работе, которую совершают реки по переносу вещества, является сток растворенных веществ. Наиболее хорошо изучен и составляет главную массу так называемый ионный сток, под которым понимают сумму макрокомпонентов, выносимых реками с данной

* С учетом преобладающих в составе воды анионов и особенностей изменения их в течение года О. А. Алекин выделяет среди основных типов режима разновидности.

территории в течение года (сезона, месяца и т. д.). Ионный сток ($R_и$) рассчитывается по формуле

$$R_и = QC \text{ (т/год)}, \tag{42}$$

где Q — водный сток, м³/год; C — сумма главных ионов в 1 м³ воды. Чаще пользуются относительной величиной — показателем ионного стока ($P_и$), равным

$$P_и = \frac{R_и}{F} \text{ (т/год} \cdot \text{км}^2), \tag{43}$$

где F — площадь речного бассейна, км².

Ионный сток и показатель ионного стока количественно характеризуют основную расходную часть солевого баланса реки, размер эрозии почв и пород, процессы выветривания, карстообразования и засоления территории. В непрерывно совершающемся обмене солей между океаном и континентами ионный сток служит главным связующим звеном: породы континентов, разрушаясь, дают материал (в том числе и растворенные вещества), который сносится реками в океаны и моря, где осуществляются процессы осадконакопления, т. е. вновь формируются горные породы (Алекин, 1970).

Гидрохимическая зональность речных вод выражена весьма четко. Горизонтальная зональность проявляется в целом для рек земного шара в связи с приуроченностью их к различным климатическим зонам, а также устанавливается по длине отдельных рек, иногда по ширине. Вертикальная зональность считается нетипичной, однако в ряде случаев и такая зональность имеет место. По сравнению с другими водными объектами реки обладают наибольшей изменчивостью состава воды во времени, что приводит к необходимости точно датировать данные гидрохимического опробования рек.

Лучше всего горизонтальная зональность речных вод на территории СССР проявляется в *изменении минерализации воды рек и содержании главных ионов* (рис. 63).

В период межени на основной площади Севера европейской части СССР (гумидная зона) и территории Сибири (где развиты многолетнемерзлые породы) распространены воды малой минерализации HCO_3—Ca-состава; южнее они сменяются водами средней минерализации такого же состава; небольшие участки занимают HCO_3—Ca-воды повышенной минерализации, тяготеющие к черноземной полосе. В общей сложности на долю рек с водами гидрокарбонатно-кальциевыми приходится около 83% всей территории СССР; минерализация их преимущественно $<$500 мг/л.

Воды сульфатного состава (SO_4—Ca и SO_4—Na) среди рек малочисленны. Они известны в степной и полупустынной полосах южных районов Европейской территории СССР и в Средней Азии, имеют повышенную, а иногда даже и высокую минерализацию

(до 4—5 г/л). Общая доля рек с сульфатным составом воды не более 3—4%.

Реки, в водах которых преобладающими компонентами являются хлориды натрия, приурочены к полупустынным областям, частично к степным и занимают площади от нижнего течения р. Волги к востоку до верховьев р. Оби. Минерализация этих вод обычно повышенная и высокая, доля их участия среди рек СССР немногим более 10%.

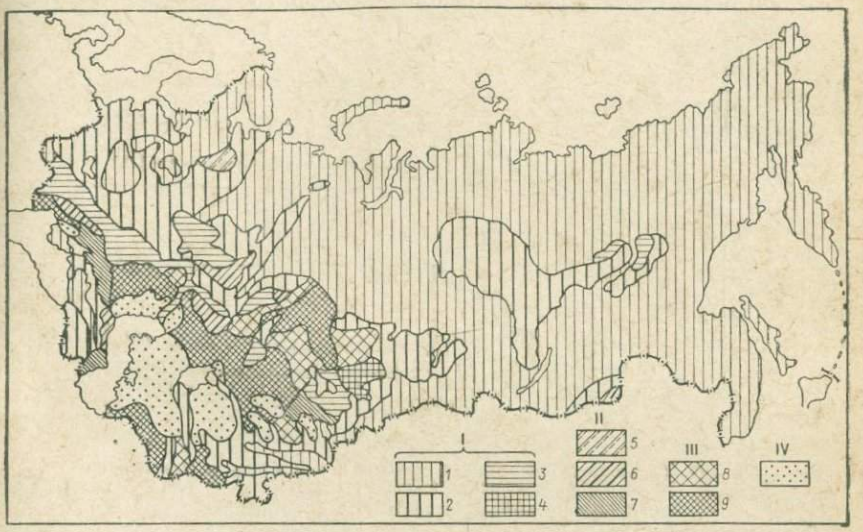


Рис. 63. Гидрохимическая карта рек СССР в период низких уровней теплого времени года (Алекин, 1970).

I — гидрокарбонатные воды с суммой ионов, мг/л: *1* — менее 200, *2* — 200—500, *3* — 500—1000, *4* — более 1000; *II* — сульфатные воды с суммой ионов, мг/л: *5* — 200—500, *6* — 500—1000; *7* — более 1000; *III* — хлоридные воды с суммой ионов, мг/л: *8* — 500—1000, *9* — более 1000; *IV* — области, лишенные местной речной сети.

Таким образом, горизонтальная зональность речных вод выражена в увеличении минерализации воды и смене гидрокарбонатных вод сульфатными, а затем хлоридными примерно с севера на юг вслед за сменой климатических зон, установленных на территории СССР.

Необходимо отметить, что на фоне общей зональности известны азональные участки. Обычно азональны воды крупных рек в устьевых частях, например рек Волги, Урала и др. Эти реки впадают в Каспийское море в полупустынной области, где типичны сульфатный состав воды и повышенная минерализация. Однако в связи с тем, что они имеют высокие расходы, минерализация их средняя, а состав воды — гидрокарбонатно-кальциевый. Азональные воды появляются в районах выхода на дневную поверхность или близкого к ней размещения галогенных отложений. В таких районах среди гидрокарбонатно-кальциевых речных вод пониженной

минерализации формируются сульфатные или даже хлоридные воды, количество растворенных солей в которых оказывается высоким (например, на территории западного Предуралья, в Прибайкалье и т. д.).

По длине горизонтальная гидрохимическая зональность выражена у рек, текущих в меридиональном направлении. Она отчетливо видна по р. Волге, изученной в 1934 г. (т. е. в естественных условиях, до зарегулирования реки). Из рис. 64 следует, что от истоков к устью минерализация воды возрастает почти в три раза,

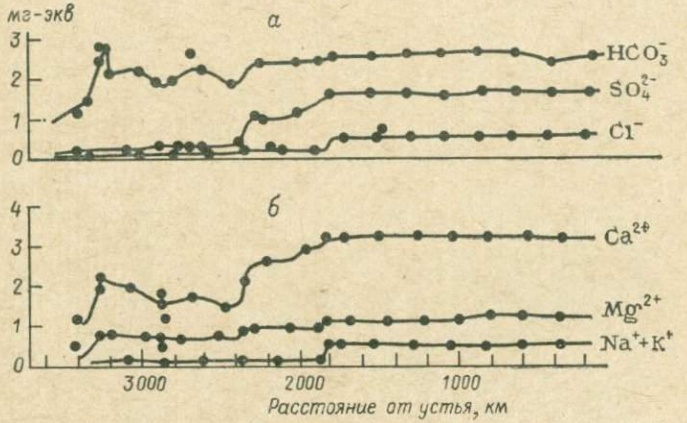


Рис. 64. Изменение концентрации главных ионов в воде р. Волги вниз по течению (Алекин, 1970).

Концентрация: а — анионов; *б* — катионов.

состав по первым преобладающим компонентам сохраняется гидрокарбонатно-кальциевым, но к низовьям реки увеличивается относительная роль сульфатов, хлоридов и натрия.

По ширине дифференциация химического состава вод выявлена также на примере р. Волги (в районе г. Чебоксары) и связана с различием в минерализации правых и левых ее притоков. Левые притоки, текущие с севера, несут менее минерализованную воду, чем правые, текущие с юга, благодаря чему у правого берега количество растворенных солей в воде р. Волги составляет 148 мг/л, у левого — 135 мг/л.

Интересна закономерность, связанная с изменением величины показателя ионного стока. Из двух параметров, определяющих $R_и$ ($P_и$): водности рек и минерализации воды, — первый подвержен значительно большей изменчивости в годовом цикле по сравнению со вторым. Поэтому кривая, отражающая поведение $R_и$ ($P_и$) в течение года, в общих чертах повторяет гидрограф реки, т. е. изменение ее расхода (рис. 65, *а*, *б*). Изучение сезонного распределения ионного стока рек на территории СССР позволило установить зональный характер этого распределения (Алекин, Бражникова, 1964). Выделяются три зоны:

1. Зона с преобладанием ионного стока в весенний сезон охватывает почти всю европейскую часть СССР, Северный Казахстан и среднюю полосу Западной Сибири. Основной вынос солей здесь происходит весной в связи с тем, что максимальные расходы рек (паводки их) наблюдаются в весеннее время.

2. Зона с преобладанием ионного стока в летне-осенний сезон распространена в пределах Восточной Сибири и Дальнего Востока и занимает небольшие площади Северо-Востока Европейской территории СССР. В этой зоне в связи с суровостью климата,

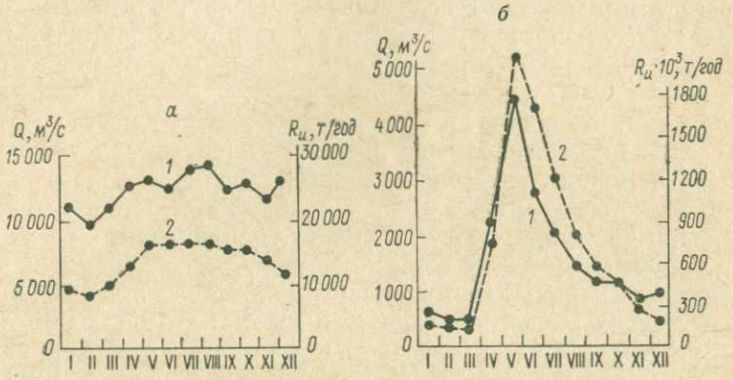


Рис. 65. Изменение среднемноголетнего ионного стока и многолетних расходов реки в течение года (Алекин, 1966).

а — р. Нева (колхоз Ново-Саратовский); *б* — р. Обь (г. Новосибирск). *1* — $R_ц$; *2* — Q.

а на Дальнем Востоке еще и вследствие влияния муссонов паводок приходится на летнее время. Минерализация речных вод в годовом цикле изменяется мало из-за наличия многолетнемерзлых пород. Максимальный вынос солей осуществляется летом и осенью.

3. Зона с преобладанием ионного стока зимой включает небольшие площади на юго-западе Европейской территории СССР, Крым и северное побережье Азовского моря. Частые паводки зимой, на которые для ряда рек приходится 60—70% их годового расхода, объясняют высокое значение показателя ионного стока в зимний период.

«Второстепенные» и микрокомпоненты химического состава речных вод изучены значительно хуже главных компонентов. Из *микрокомпонентов* обнаружены Br, I, Zn, Cu, Pb, Co, Ag, Mn, Ni, Mo, V и др. в количествах, не превышающих 10—30 мкг/л. Микрокомпоненты присутствуют в речных водах в ионной форме, в составе минеральных взвесей, некоторые из них — в виде органо-минеральных комплексов; общие закономерности распределения микрокомпонентов не выявлены.

Из *соединений азота* для рек наиболее характерны нитраты, поскольку воды рек хорошо аэрированы и нитритный ион и аммоний в таких условиях неустойчивы. Содержание NO_3^- тесно

связано с временем года: летом он практически исчезает из воды, так как используется растительностью, зимой количество его достигает максимума.

Органическое вещество присутствует в реках главным образом в виде различных гуминовых соединений. Содержание $C_{орг}$ изменяется от единиц до 15—18 мг/л. Величина окисляемости речных вод (полученная нахождением суммы органических соединений методом перманганатометрии) колеблется в широких пределах — от менее 2 мг/л O_2 до 30—50 мг/л O_2 и более. Поскольку гуминовые соединения придают воде бурую окраску, в зависимости от их количества меняется цветность воды — от бесцветной до темно-бурой. Окисляемость речных вод минимальна в зимнее время, когда реки питаются подземными водами, и максимальна весной в связи с тем, что с болот и почв в реки поступает масса органических соединений. Наибольшая цветность наблюдается у северных рек гумидной зоны, водосборы которых изобилуют болотами и заболоченными лесами. Реки здесь обычно называют «черными речками». При движении к югу цветность уменьшается, а в аридных областях воды рек бесцветны.

Вслед за зональным изменением органических соединений в речных водах меняется количество *железа*: его больше в водах северных рек (где оно образует с органическими веществами хелаты) и меньше в южных. Также зонально распределение речных вод с различной величиной pH: воды севера из-за обилия гуминовых кислот имеют преимущественно слабокислую реакцию (pH 5,5 и даже иногда ниже), в южных районах pH речных вод около 8,5, в отдельных случаях выше.

Режим растворенных в речных водах газов зависит от деятельности живых организмов и продолжительности подледного периода, т. е. от приуроченности рек к той или иной климатической зоне и времени года. Наибольшее значение имеют два газа: O_2 и CO_2.

Кислород весной и летом, при отсутствии ледового покрова, характеризуется максимально возможной концентрацией — до 10—12 мг/л (при данных температуре и давлении), поскольку он выделяется при фотосинтезе и уравнивается с кислородом атмосферы. Зимой, под ледяным покровом, который препятствует поступлению кислорода из воздуха, он интенсивно расходуется живыми организмами. Подземные воды бедны кислородом, в связи с чем в реки его проникает с этими водами очень мало. В результате зимой создается дефицит кислорода, иногда очень значительный, что приводит к различным вредным последствиям (например, к замору рыб и т. д.).

Углекислый газ ведет себя по-другому. Его очень много зимой ($>$10—20 мг/л), подо льдом, так как он образуется в результате различных окислительных процессов, в том числе дыхания организмов; довольно много CO_2 несут подземные воды. Летом углекислый газ усиленно расходуется на фотосинтез, а избыток его

удаляется в атмосферу, где CO_2 имеет низкое парциальное давление. Количество его в связи с этим летом снижается до нуля или не превышает 0,5—0,6 мг/л (что отвечает равновесной концентрации с CO_2 атмосферы).

Вертикальная гидрохимическая зональность, т. е. дифференциация химического состава вод по глубине, как отмечалось выше, для рек не характерна. Это объясняется сравнительно небольшими глубинами рек и высокими скоростями течения воды, благодаря чему создается турбулентный режим движения, приводящий к перемешиванию вод и выравниванию их состава. Однако детальное изучение, проведенное за последние годы, показало, что в отдельных случаях наблюдается вертикальная зональность речных вод (Самарина и др., 1976). Так, например, отчетливое увеличение минерализации с глубиной установлено по р. Полисть (в районе г. Старая Русса) и р. Казенный Торец (в районе Донбасса). В обеих реках (рис. 66) причиной дифференциации является поступление тяжелых соляных подземных вод на отдельных участках дна реки. По-видимому, гравитация на этих участках превалирует над факторами, ведущими к перемешиванию воды, вследствие чего столб воды оказывается дифференцированным по химическому составу.

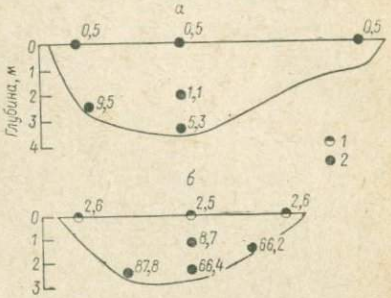


Рис. 66. Изменение минерализации воды по глубине рек.

а — р. Полисть (район г. Старая Русса); *б* — р. Казенный Торец (район г. Славянска). *Тип воды*: *1* — сульфатный; *2* — хлоридный.

§ 4. Озерные воды

Объем воды, заключенной в озерах, сравнительно невелик и составляет 176,4 тыс. км³. Озера тесно связаны с реками и неглубокими подземными водами. Характер связи позволяет разделить их на три группы: 1) проточные — в них осуществляются приток и отток воды поверхностным и подземным путями; 2) бессточные — в них имеет место только приток, а отток или отсутствует совсем, или играет очень малую роль в водном балансе озера; 3) промежуточного типа — из них отток происходит лишь в отдельные сезоны года (например, весной), в остальное время они являются бессточными. По сравнению с реками озера отличаются замедленным водообменом и нередко значительными размерами. Проточные озера и частично озера промежуточной группы служат регуляторами речного стока, выравнивая его во времени.

Формирование химического состава озерных вод характеризуется специфическими особенностями.

Роль пород как источника вещества осуществляется преимущественно через речные, подземные и метеорные воды, т. е. является опосредованной; непосредственное влияние пород (через дно и борта озера) очень невелико. Биогенные процессы («равновесие» живые организмы—вода) имеют огромное значение, так как условия, создающиеся в озерах, большей частью благоприятны для развития и жизнедеятельности микроорганизмов, планктона и других живых существ. В газовом составе озерных вод основную роль играют газы атмосферы, с которой озерные воды находятся в тесном контакте, и газы биохимического происхождения.

Привнос вещества в озера с речными, подземными и метеорными водами, с одной стороны, и влияние на химизм вод озер количества атмосферных осадков и величины испарения — с другой, определяют широкий диапазон изменения минерализации воды в разных климатических зонах. Минерализация колеблется от значений $<0{,}1$ до сотен граммов на 1 л. С учетом минерализации принято различать среди озер три группы: 1) пресные, $M < 1$ г/л; 2) солоноватые и соляные, $M = 1$—35 г/л; 3) рассольные, $M > 35$ г/л. Из-за большой амплитуды колебания минерализации сильно изменяется химический состав озерной воды: озера первой группы по преобладающим компонентам преимущественно HCO_3—Ca или HCO_3—SO_4—Ca, второй группы — SO_4—Ca(Na), Cl—SO_4—Na(Ca), Cl—Na, третьей группы — Cl—Na(Ca).

Вследствие того что озерные воды принадлежат или к разбавленным растворам, или к растворам средней концентрации, или (иногда) к крепким рассолам, формы нахождения в них главных компонентов неодинаковы: в разбавленных растворах компоненты присутствуют в простой ионной форме, по мере роста концентрации увеличивается количество ионных пар, образуемых Ca, Mg, SO_4, HCO_3, CO_3, в меньшей степени — Na и K; состав раствора при этом усложняется.

По химическому типу в соответствии с классификацией Курнакова—Валяшко воды озер относятся к сульфатным (SO_4—Na и Cl—Mg-подтипам), карбонатным (содовым) и хлоридным (хлоридно-кальциевым). Наиболее широко распространены озера сульфатного типа (SO_4—Na-подтипа).

Главные компоненты: сульфаты, гидрокарбонаты и карбонаты — вовлекаются в водах озер в биологический круговорот, вследствие чего в них присутствуют различные формы серы и углерода, изменчивы карбонатное и сульфидное равновесия, а также содержания связанных с этими равновесиями веществ. Интенсивнее всего биологический круговорот осуществляется в неглубоких озерах небольшого размера (так называемых «малых» озерах) с пресной, иногда соляной или рассольной водой, поскольку именно в малых озерах, хорошо аэрируемых и прогреваемых Солнцем, активны биохимические процессы, обусловленные живыми организмами. По С. И. Кузнецову (1952), круговороты серы и углерода в озерах протекают следующим образом.

Сера поступает в озера в виде сульфатов вместе с поверхностными и подземными водами. В воде озера сульфаты потребляются фитопланктоном и сера превращается в серу белка. При отмирании фитопланктона в иле (т. е. на дне озера) под влиянием микроорганизмов идут процессы разложения белка и высвобождения серы в форме H_2S. В водоемах, где много SO_4^{2-}, H_2S образуется также при соответствующих условиях за счет реакций восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Сероводород частично остается законсервированным в иле в виде сульфидов различных металлов, но какое-то количество его поступает в верхние слои воды, где H_2S окисляется при участии серо- и тионовых бактерий сначала до S, а затем до SO_4^{2-}; последний вновь поступает в круговорот.

Неорганический углерод попадает в озера в форме CO_2 (воздушного и биохимического происхождения), гидрокарбонатных и карбонатных солей. В процессе фотосинтеза неорганический углерод превращается в органический, участвующий в строении фитопланктона и другой водной растительности. После отмирания планктона и растительности они частично подвергаются аэробному распаду в верхних слоях воды с выделением CO_2 и образованием так называемого «водного гумуса». Последний весьма устойчив и после коагуляции уходит в неразложившемся состоянии на дно, составляя один из компонентов органического вещества ила. Большая же часть растительных остатков и отмершего фитопланктона опускается на дно и здесь в анаэробных условиях распадается с выделением CH_4 и CO_2. Метан в верхних слоях воды окисляется при участии микроорганизмов до CO_2, который вновь включается в круговорот, образуя слабую угольную кислоту, диссоциирующую на ионы HCO_3^- и CO_3^{2-}.

Помимо макрокомпонентов в водах озер присутствуют азотистые соединения, кремнекислота, железо, органические вещества и многие микрокомпоненты (Br, B, F, I, Li, Sr, Pb, Cu, Zn и др.).

Содержания их колеблются в довольно широких пределах, закономерности поведения изучены недостаточно. Известно, однако, что количество их зависит от величины минерализации озерных вод и распределения в них живых организмов; последние обусловливают также особенности газового состава вод.

Поскольку озерные воды в сильной мере испытывают влияние климатических факторов, под воздействием которых формируются их водный и солевой балансы, размещение озер с различной минерализацией воды (а следовательно, и химическим составом) подчинено закону горизонтальной зональности. Биохимические и химические процессы создают дифференциацию химического и газового состава воды по глубине озера. Таким образом, для озерных вод характерна горизонтальная и вертикальная гидрохимическая зональность.

Гидрохимическая зональность озерных вод весьма четко выражена на территории европейской части СССР и Средней Азии. В направлении с севера на юг, т. е. с переходом от климатических зон избыточного и нормального увлажнения (гумидный климат) к зонам скудного и ничтожного увлажнения (аридный климат), изменяются параметры химического состава озерных вод.

В гумидной зоне формируются проточные озера, в приходных статьях водного баланса которых помимо притока пресных и ультрапресных речных и подземных вод большую роль играют обильные атмосферные осадки. Среди расходных статей главное значение имеет отток воды поверхностным и подземным путями; испарение составляет малую величину. В связи с этим озера принадлежат к пресным, нередко содержат ультрапресную воду. По первым преобладающим макрокомпонентам воды их обычно гидрокарбонатно-кальциевые. В качестве примера можно привести формулы химического состава вод двух озер:

$$\text{Чудское озеро (1 IX 1934 г.)} — M_{0,16}\frac{HCO_{89}^{3}Cl_{7}SO_{4}^{4}}{Ca_{57}Na_{22}Mg_{21}};$$

$$\text{Онежское озеро (26 IX 1935 г.)} — M_{0,032}\frac{HCO_{83}^{3}Cl_{10}SO_{7}^{4}}{Ca_{53}Mg_{33}Na_{14}}.$$

Низкая минерализация озерных вод гумидной зоны свидетельствует о недонасыщенности их большинством солей, нередко даже такими сравнительно труднорастворимыми соединениями, как карбонаты кальция. Поскольку последние являются преобладающими компонентами в водах озер, карбонатное равновесие, тесно связанное с биохимическими процессами в озерах, играет в гидрохимии озерных вод основную роль.

Неодинаковый характер биохимических процессов на разных глубинах озера и по сезонам года обусловливает гидрохимическую стратификацию (т. е. вертикальную зональность воды озер). Наиболее отчетливо она установлена в малых озерах, так как в крупных вследствие перемешивания воды, низких температур и сравнительной бедности живыми организмами биологические реакции не отличаются интенсивностью. Бедность живыми организмами (в частности, планктоном) крупных озер объясняют низкими температурами воды, а также тем, что в них нередко содержится много растворенных гумусовых веществ, придающих воде кислую реакцию и подавляющих развитие планктона (Алекин, 1970).

В малых озерах при небольших и умеренных глубинах и хорошем прогреве воды планктон распространен широко, благодаря чему активно осуществляются процессы создания и разрушения органического вещества, т. е. процессы фотосинтеза и минерализации. В связи с тем, что зимой озера в гумидной зоне характери-

зуются наличием ледового покрова и резким снижением интенсивности фотосинтеза, дифференциация химического и газового состава воды по глубине озера зимой и летом неодинакова.

Летом в результате фотосинтеза у поверхности озера понижено содержание CO_2 в воде, тогда как количество кислорода велико и иногда даже вода перенасыщена по кислороду. Малая концентрация CO_2 нередко обусловливает щелочную реакцию воды и сдвиг карбонатного равновесия в сторону образования ионов CO_3^{2-} за счет уменьшения содержания ионов HCO_3^-. В то же время у дна озера микробиологическое разложение органических соединений, идущее с выделением CO_2, а также поступление CO_2 с подземными водами (обычно богатыми этим компонентом) понижают pH раствора и сдвигают карбонатное равновесие в сторону образования ионов HCO_3^-. Вместе с тем у дна уменьшается концентрация кислорода, который затрачивается на процессы дыхания живых существ и другие окислительные реакции.

Стратификация озерной воды по главным ионам и газовому составу обусловливает поведение таких компонентов, как железо, NH_4^+, NO_3^- и NO_2^-. Известно, что железо привносится в озера вместе с речной водой, где оно присутствует преимущественно в виде соединений Fe^{2+}. У поверхности озера оно окисляется до Fe^{3+}, которое весьма неустойчиво в нейтральной и слабощелочной средах, вследствие чего в форме осадка гидрата окиси железа опускается на дно. Здесь в условиях восстановительной среды и высокого содержания CO_2 (и HCO_3^-) Fe^{3+} вновь переходит в Fe^{2+} и растворяется в воде. В результате у поверхности концентрация железа примерно равна нулю, тогда как на глубине в некоторых озерах достигает 30—40 мг/л.

Азотистые соединения, а именно ион NO_3^-, в форме которого речные воды несут азот в озерные котловины, потребляются у поверхности озера фитопланктоном. Ряд организмов (например, синезеленые водоросли) усваивает азот воздуха, также переводя его в органические вещества (белок) своего тела. При отмирании живые организмы опускаются на дно, где в условиях ограниченного доступа кислорода белок минерализуется и образуется NH_4^+, частично NO_2^-. Следовательно, происходит дифференциация озерной воды и по содержанию в ней азотистых соединений: количество их у поверхности близко к нулю, а в нижних слоях воды составляет иногда десятки миллиграммов на 1 л.

Таким образом, в летний период наблюдается вертикальная гидрохимическая зональность вод в малых озерах гумидных областей. У поверхности воды обогащены кислородом, карбонатными ионами, характеризуются повышенной величиной pH, содержат мало CO_2, концентрация железа и соединений азота в них стремится к нулю. В придонных слоях, наоборот, количество кислорода понижено, присутствует много CO_2 и гидрокарбонатных ионов, pH имеет сравнительно небольшие значения, максимума

достигает концентрация железа и соединений азота (преимущественно иона NH_4^+).

Зимой, при наличии ледового покрова, характер протекающих в озерах гидрохимических процессов резко изменяется. Прекращается фотосинтез, что обусловливает нарушение газового режима. Кислород, источники поступления которого зимой отсутствуют, лишь расходуется на процессы дыхания и окислительные реакции. В результате содержание кислорода стремится к нулю и в некоторых озерах он исчезает совсем, вследствие чего в них под ледовым покровом создается восстановительная обстановка.

Концентрация CO_2, наоборот, непрерывно увеличивается, так как он образуется при разложении различных органических веществ, привносится с подземными водами и практически не потребляется. В условиях восстановительной обстановки реакции разрушения белка и других органических соединений, идущие с образованием H_2S, CH_4 и NH_3, вызывают накопление этих компонентов в озерных водах, что еще более усиливает восстановительный характер среды. Устойчивыми в водном растворе становятся восстановленные формы ряда компонентов с переменной валентностью (Fe, S, Mn, N и др.). Отсутствие кислорода при наличии вредных для живых организмов веществ (H_2S, CH, и др.) приводит нередко к гибели рыб под ледовым покровом.

Следовательно, особенности гидрохимии пресных и ультрапресных озер гумидной зоны в значительной мере определяются биохимическими процессами и газовым режимом, различающимися в зависимости от наличия или отсутствия ледового покрова.

В связи с низкой минерализацией озерных вод гумидной зоны, выдерживающейся в течение всех сезонов года, содержание в них I, Br, B, F, Li, Sr и др. обычно не превышает десятых долей, реже единиц миллиграммов на 1 л, а количество Cu, Pb, Zn, Mo, As и др. — тысячных долей.

В аридной зоне большинство озер принадлежит к непроточным. Они получают питание за счет речных, подземных и метеорных вод, а расход воды из них осуществляется главным образом путем испарения с поверхности. Поскольку величина испарения велика, а приток воды мал, происходит концентрирование солей. Формируются рассольные озера с минерализацией, превышающей 35 г/л, нередко достигающей сотен граммов на 1 л. Наиболее важным в гидрохимии этих озер является насыщение их в процессе концентрирования рядом легко воднорастворимых солей, вследствие чего соли переходят в твердую фазу и устанавливается равновесие типа $A^+ + B^+(\text{раст.}) \rightleftarrows AB(\text{раст.}) \rightleftarrows AB\downarrow$.

Озера, количество легко воднорастворимых солей в которых достигло концентрации, достаточной для их выпадения, называются самосадочными. При кристаллизации выделяются в первую очередь наименее растворимые соли; нередко одновременно кристаллизуется несколько солей. Вода озера, представляющая собой

насыщенный раствор какой-либо соли или ряда солей, называется рапой. Если рапа присутствует в озере круглый год, его называют рапным, если только во влажный период года — сухим озером (в Средней Азии — сором, шором).

Выпадающие соли образованы преимущественно главными компонентами химического состава воды. Несмотря на небольшое число компонентов, состав солей рассольных озер весьма разнообразен, поскольку формируются соли (минералы) с неодинаковым количеством кристаллизационной воды, двойные соли и т. д. В качестве примера приведем следующие минералы, образующиеся в рассольных озерах: $NaCl$ — галит, $NaCl \cdot 2H_2O$ — гидрогалит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — карналлит, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ — каинит, Na_2SO_4 — тенардит, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — мирабилит, $MgSO_4 \times \times 7H_2O$ — эпсомит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — сода, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 3H_2O$ — трона.

Смены метеорологических условий вызывают непрерывные изменения солевого состава рассольных озер. Поскольку растворимость некоторых солей сильно колеблется в зависимости от температуры, а других солей меняется очень мало, температурный фактор оказывает различное воздействие на разные соли. Так, например, сульфат натрия обычно выпадает из рапы озера только зимой, ибо растворимость его при повышении температуры значительно возрастает и летом он находится в растворе. Хлористый натрий, растворимость которого с изменением температуры колеблется мало, может выпадать в течение всего года, в том числе и летом.

В результате годичных изменений в рассольном озере протекает циклический процесс: садка — растворение, растворение — садка и т. д. Нередко цикл полностью не замыкается, и часть солей остается нерастворенной, в виде твердой фазы. Свежеосажденная соль, выпавшая в течение данного года, называется новосадкой. Она очень рыхлая и иногда выбрасывается волнами, образуя вдоль побережья озера валы соли. Если осолонение озера прогрессирует, новосадка уплотняется и переходит в старосадку, которая при дальнейшей перекристаллизации (образовании более устойчивых минералов) и уплотнении превращается в корневую соль. В отдельных случаях озеро может лишиться твердой фазы, так как сухие соли развеваются ветром.

Насыщенность воды рассольных озер рядом солей и наличие твердой фазы, сравнительная бедность их живыми организмами (из-за высокой минерализации воды) приводят к тому, что главными в гидрохимии рассольных озер являются процессы, связанные с равновесиями типа твердое вещество (соли) $\rightleftarrows$ раствор, при подчиненном значении биохимических реакций.

В направленности развития и преобразования химического состава воды рассольных озер существенную роль играет их генезис. Среди них выделяют две группы:

1. Озера морского происхождения. Они представляют собой реликты морей или отшнуровавшиеся от моря заливы, лиманы и первоначально имеют воду, близкую по химизму к морской, т. е. относящуюся к хлоридно-магниевому подтипу сульфатного типа.

2. Озера континентального происхождения. Они формируются за счет заполнения поверхностными и подземными водами различных котловин, образовавшихся эрозионным или тектоническим путем. Первоначальный их состав зависит от состава вод, участвующих в питании. Поскольку большую роль в питании играют речные воды, воды озер нередко являются сульфатными (принадлежат к сульфатно-натриевому подтипу) или карбонатными (содовыми).

Последующие процессы, преобразующие воды озер морского и континентального происхождения, в условиях аридного климата характеризуются сложностью. Как указывает О. А. Алекин, познание генезиса состава воды озера требует всестороннего комплексного изучения климатических, физико-географических, геологических, гидрогеологических особенностей водосбора озера, состава его солей, илов, эоловых осадков, биохимических процессов и т. д. В настоящее время многие вопросы этой проблемы расшифрованы недостаточно, в связи с чем ниже для примера излагаются лишь более или менее вероятные пути гидрохимического развития озер.

Преобразование воды озер, формирующихся в аридной зоне при условии продолжающейся аридизации климата (т. е. при интенсификации процессов испарения, ведущих к концентрированию солей), возможно по двум основным направлениям:

1) Озеро может оказаться практически полностью бессточным, т. е. горизонтальное перемещение воды в котловине озера и уход ее за пределы котловины будут отсутствовать. Исследования показывают (Самарина, 1963), что при этом не происходит каких-либо химических и биохимических реакций, которые ведут к глубоким изменениям химического состава вод. Тип воды сохраняется и отвечает изначальному, т. е. для озер морского генезиса соответствует морской (океанической) воде, а для озер, сформировавшихся в континентальных условиях, — типу воды, питающей озерную котловину. Наблюдаются лишь по мере концентрирования солей увеличение минерализации воды, смена преобладающих главных компонентов вслед за ростом минерализации и уход в твердую фазу солей, достигших предела насыщения.

По-видимому, отмеченные особенности объясняются тем, что химические и биохимические реакции протекают в ту или иную сторону лишь при условии удаления продуктов реакции из ее сферы. При отсутствии горизонтального перемещения воды в бессточных озерах продукты реакций остаются на месте, вследствие чего реакции затухают. Таким образом, не происходит метаморфи-

зации — изменения химического типа воды — и озера в течение того или иного отрезка времени характеризуются постоянством химического типа, отвечающего источникам их питания.

2) Если у озера выражена, хотя бы и в слабой степени, проточность, т. е. осуществляется горизонтальное перемещение воды за пределы котловины озера, химические и биохимические процессы приводят обычно к метаморфизации состава воды — изменению ее химического типа. Дискуссионным до сего времени является вопрос о возможных путях метаморфизации. Для озер морского генезиса, химический тип которых изначально определяется системой $NaCl—MgSO_4—MgCl_2$, намечаются следующие пути:

а) Обменная адсорбция. При увеличении действующей массы NaCl (в процессе концентрирования солей) и за счет привноса с поверхностным стоком коллоидов, в составе поглощенных ионов которых присутствует кальций, идет реакция десорбции кальция по схеме

$$2NaCl + Ca\ (погл.) \rightleftarrows 2Na\ (погл.) + CaCl_2.$$

Накопление хлоридов кальция обусловливает преобразование озера сульфатного типа (хлоридно-магниевого подтипа) в хлоридное (хлоридно-кальциевое). Необходимо, однако, учесть, что в количественном отношении реакция ограничена и хлоридов кальция много образоваться не может (см. § 2, гл. V). По преобладающим компонентам вода озера обычно хлоридно-натриевая, но химический тип ее, характеризующийся системой $NaCl—MgCl_2—CaCl_2—H_2O$, свидетельствует о метаморфизации ее состава в определенном направлении. Н. С. Курнаков, М. Г. Валяшко и др. такой путь метаморфизации, когда сульфатное озеро превращается в хлоридное (хлоридно-кальциевое), называют прямым.

б) Сопряженные процессы сульфатредукции и доломитизации. Они имеют место, когда в озере под воздействием соответствующих живых организмов возможны биохимические реакции, протекающие по схеме

$$CaSO_4 + C_{орг} + м.\ о. \longrightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O;$$

$$2CaCO_3 + MgCl_2 \longrightarrow \underset{\text{Доломит}}{CaMg(CO_3)_2} + CaCl_2.$$

При этом $CaSO_4$ и $MgCl_2$ черпаются из озерной воды. Как видно из схемы, и в данном случае (как и в предыдущем) озеро из сульфатного преобразуется в хлоридное (хлоридно-кальциевое). Интенсивность процесса в значительной мере зависит от удаления образующегося H_2S из сферы реакции.

в) Процессы десорбции поглощенного кальция коллоидов, поступающих в озеро с поверхностным стоком, с одной стороны, и адсорбции магния озерной воды с последующим переходом его

в кристаллические постройки минералов — с другой (Лебедев, 1965а). Эти процессы также обусловливают накопление в воде озера хлоридов кальция. Реакция идет по схеме

$$MgCl_2 + Ca\ (погл.) \longrightarrow CaCl_2 + Mg\ (доломитов,\ силикатов).$$

Энергетически такой процесс выгоден, поскольку магний, будучи очень мелким катионом, образует минералы по принципу «плотнейшей упаковки», обладающие минимумом свободной энергии.

Следовательно, при продолжающейся аридизации климата сульфатные (хлоридно-магниевого подтипа) озера морского генезиса могут преобразовываться — метаморфизоваться в прямом направлении — в хлоридные, хотя, по-видимому, масштаб этих процессов небольшой.

Преобразование воды рассольных озер идет по совершенно иному пути в том случае, когда аридизация климата сменяется увлажнением, которое может продолжаться определенный отрезок времени. Увлажнение сопровождается увеличением притока пресных речных, подземных и метеорных вод и возрастанием роли оттока в водном балансе озера. Если в качестве исходного взять озеро хлоридного типа и полагать, что питающие его воды являются сульфатными (SO_4—Na), то гидрохимические процессы, в нем протекающие, можно представить следующим образом:

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 \downarrow + 2NaCl.$$

Реакция свидетельствует о том, что по мере поступления в озеро сульфатов и насыщения воды сульфатом кальция $CaCl_2$ будет разрушаться и кальций постепенно перейдет в твердую фазу (в виде $CaSO_4$). В растворе станут накапливаться сульфаты натрия, в результате чего озеро из хлоридного превратится в сульфатное. Если создадутся условия, благоприятные для процессов сульфатредукции, то в соответствии с реакцией

$$Na_2SO_4 + 2C_{орг} + 2H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3 + H_2S$$

озеро из сульфатного станет содовым.

Следовательно, при увлажнении климата возможна смена химического типа воды озера от хлоридного через сульфатный к содовому. Такой путь Н. С. Курнаков, М. Г. Валяшко и др. называют обратной метаморфизацией.

Озера аридной зоны, формирующиеся в условиях концентрирования солей за счет процессов испарения, нередко богаты Br, B, F, Li, U и др. Содержания этих компонентов достигают сотен миллиграммов на 1 л, иногда целых граммов на 1 л, что позволяет осуществлять добычу некоторых из них из воды озер.

Озера гумидной и аридной зон, столь значительно различающиеся характером процессов, обусловливающих особенности воды озер по величине минерализации, главным компонентам

и химическому типу, неодинаковы и по ряду других показателей. Подобно рекам, они имеют различную цветность воды: в гумидной зоне вода окрашена в бурые тона, в аридной — бесцветна, поскольку в этих зонах неодинаковы состав растворенных органических веществ и их количество. Вследствие обилия гуминовых кислот в водах озер северных районов (гумидная зона) они имеют слабокислую реакцию (pH $\sim$ 5,5—6,0) и богаты железом, присутствующим в ионной форме или в виде хелатов; в аридной зоне гуминовые кислоты в водах озер практически отсутствуют, pH обычно >7, нередко значительно выше (в содовых озерах), железо, как правило, не обнаруживается.

В промежуточной (между гумидной и аридной) климатической *зоне* водам озер присущи черты, также носящие промежуточный характер по всем показателям химического состава. Определяющими в гидрохимии этих озер служат степень их проточности и роль процессов испарения в водном балансе озера. Для крупных озер, получающих питание за счет воды рек, уходящих истоками в различные климатические области, типична гидрохимическая дифференциация по площади.

В качестве примера можно привести оз. Балхаш, протянувшееся среди степей Казахстана в субширотном направлении примерно на 600 км. Главной артерией, питающей озеро, является р. Или, несущая пресную воду с горных хребтов, окружающих озеро. В западной части озера, где впадает р. Или, минерализация воды составляет всего 0,4 г/л, в восточной возрастает до 5,5 г/л. Такую дифференциацию объясняют проточностью западного Балхаша, из которого вода по узкому проливу (разделяющему озеро на две половины) поступает в восточный Балхаш; в последнем вода расходуется преимущественно на испарение, вследствие чего минерализация воды в нем повышается.

Другим примером озер промежуточной зоны может служить оз. Иссык-Куль, находящееся в Киргизии, в одной из межгорных котловин Тянь-Шаня. Это глубокое солоноватое озеро (минерализация воды в нем достигает 5,8 г/л) характеризуется однородностью состава и по глубине, и по площади, что является результатом большой массы воды озера и примерно одинаковых климатических условий в пределах всего бассейна озера.

* * *

Обобщая приведенные выше данные, необходимо обратить внимание на следующее:

1. Метеорные, океанические, речные и озерные воды составляют ветви большого круговорота вод Земли. Каждая ветвь несет в круговороте определенную функцию.

2. Метеорная ветвь характеризуется переносом влаги в результате циркуляции воздуха и образованием атмосферных осадков. Общей циркуляции атмосферы свойственна сравнительная

устойчивость из года в год при существенной сезонной изменчивости. На материках осадков выпадает больше, чем атмосфера получает влаги в процессе испарения с суши. Разница восполняется за счет переноса влаги атмосферы с океана на сушу. Этот процесс играет весьма важную роль, так как он увеличивает водные ресурсы материков.

3. Океаническая ветвь характеризуется главным образом испарением воды — более 86% влаги поступает в атмосферу из океана. Расход воды на испарение распределяется неравномерно по акватории океана: в тропиках и субтропиках воды испаряется больше, чем выпадает осадков, в экваториальной зоне и в умеренных широтах — меньше. Для океана типичен интенсивный внутренний водообмен под влиянием течений. Океаническим течениям принадлежит очень важная климатообразующая роль, поэтому их влияние на круговорот воды сказывается главным образом через климат. Течения переносят на три порядка больше воды, чем все реки мира, а связанный с ними водообмен в 50 раз интенсивнее водообмена, который вызывается атмосферными осадками, выпадающими на поверхность океана, и испарением (Львович, 1974).

4. Роль рек в процессе круговорота заключается в возвращении океану той части воды, которая переносится атмосферой в виде пара с океана на сушу. По этой причине с поверхности океана испаряется больше воды, чем выпадает осадков, на величину, соответствующую годовому стоку всех рек мира в океан. С суши же испаряется в целом меньше воды, чем выпадает атмосферных осадков на ее поверхность.

5. Озера неразрывно связаны с реками, но в общем круговороте играют и самостоятельную роль: а) интенсивность испарения с их поверхности гораздо выше, чем с окружающей суши, вследствие того что вода в озерах присутствует всегда, тогда как почвы (и горные породы) в отдельные периоды могут быть сухими; б) огромное значение проточных озер в круговороте воды заключается в регулировании речного стока, его выравнивании во времени; такую же роль играют и искусственные водохранилища.

6. Неотъемлемую часть большого круговорота воды составляют подземные воды, представленные почвенной влагой, грунтовыми и напорными водами. Распределение подземных вод на территории земного шара и интенсивность их возобновления связаны с геологическим строением и географической зональностью; оба фактора в своем влиянии тесно переплетаются. В круговороте главное значение имеют почвенная влага (поскольку ни одно явление водного баланса не минует почву) и воды верхнего гидродинамического этажа, дренируемые речными долинами, озерами и морями.

Глава X

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

§ 1. Основные генетические типы вод и условия их формирования

Подземные воды находятся в литосфере, где общий объем их оценивается в 23,4 млн. км³. Точное положение нижней границы их распространения неизвестно, предполагается, что она проходит на глубине свыше 10 км. Воды имеют неодинаковую подвижность и происхождение. С учетом источников питания, динамики и условий формирования химического состава выделяют следующие генетические типы подземных вод: воды инфильтрационно-атмосферного генезиса, седиментационного генезиса, ювенильные и смешанные.

Проблема формирования химического состава подземных вод является сложной. Ниже рассматриваются возможные пути решения проблемы. Для систематизации гидрохимических данных применены классификация Курнакова—Валяшко и метод построения миграционных кривых. В качестве примеров использованы материалы по гидрогеохимии различных регионов СССР.

Воды инфильтрационно-атмосферного генезиса. Источником питания их служат атмосферные осадки, поверхностные воды и воды, образующиеся при конденсации водяных паров; основным источником вещества являются горные породы, газы воздушного и биохимического происхождения. Приурочены эти воды обычно к верхнему гидродинамическому этажу. В артезианских бассейнах платформ, предгорных прогибов и межгорных впадин им принадлежит меньшая часть разреза, тогда как на территории бассейнов трещинных вод и малых артезианских бассейнов горно-складчатых областей они занимают в разрезе главное место.

Химический состав подземных вод рассматриваемого генетического типа формируется под воздействием агрессивных компонентов (CO_2, H^+, O_2, живых организмов и пр.) на горные породы. В результате растворения, обменных реакций (в том числе и обменной адсорбции), а также диффузионного выщелачивания из пород извлекаются различные элементы и их соединения (см. гл. V). Живые организмы участвуют при этом как в разрушении горных пород и их растворении, так и в преобразовании химического состава воды.

Среди вод инфильтрационно-атмосферного генезиса преимущественно развиты два химических типа: сульфатный (сульфатно-натриевый подтип) и карбонатный (содовый). Воды хлоридно-магниевого подтипа распространены значительно реже; хлоридные (хлоридно-кальциевые) воды образуются лишь в особых случаях *.

---

* Они рассматриваются при описании вод смешанного генезиса.

Воды сульфатного типа приурочены к осадочным, магматическим и метаморфическим породам различного литолого-петрографического состава и генезиса.

Система $NaCl—MgSO_4—Na_2SO_4—H_2O$, характеризующая воды *сульфатно-натриевого подтипа*, формируется при наличии в породах гипса (или ангидрита) как первичного, так и вторичного происхождения.

Первичный гипс в осадочных толщах, накопившихся в морях повышенной солености, обычно залегает в виде пластов, прослоев, гнезд, рассеянных кристаллов и т. д. , а в подверженных выветриванию соленосных отложениях (галогенных формациях) образует «гипсовую шляпу».

Вторичный гипс известен в зоне гипергенеза в осадочных толщах, отвечающих морям нормальной или пониженной солености, а также в магматических и метаморфических породах. Рассеянные в породах сульфиды (или образующие месторождения), среди которых наиболее часто встречается пирит, разлагаются с образованием гипса. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при высоких концентрациях растворенного кислорода в водах и наличии тионовых бактерий (см. гл. VII, § 3), окисляющих сульфиды до серной кислоты; последняя, нейтрализуясь в присутствии карбонатов, и дает вторичный гипс.

Растворение гипса подземными водами, т. е. переход $CaSO_4$ в раствор, вызывает реакции обменной адсорбции, поскольку кальций обладает высокой энергией поглощения и вытесняет адсорбированные породами магний и натрий. Реакции идут по схеме

$$\underset{\text{Раствор}}{CaSO_4} + \underset{\text{Порода}}{Mg\ (\text{погл.})} \rightleftarrows \underset{\text{Порода}}{Ca\ (\text{погл.})} + \underset{\text{Раствор}}{MgSO_4};$$

$$\underset{\text{Раствор}}{CaSO_4} + \underset{\text{Порода}}{2Na\ (\text{погл.})} \rightleftarrows \underset{\text{Порода}}{Ca\ (\text{погл.})} + \underset{\text{Раствор}}{Na_2SO_4}.$$

В результате в воде появляются сульфаты натрия и магния — специфические компоненты вод сульфатно-натриевого подтипа. Необходимо учесть, что образование этих компонентов возможно и в процессе других обменных реакций. Для примера приведем следующие:

$$\underset{\text{Порода}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + \underset{\text{Раствор}}{Mg(HCO_3)_2} \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + MgSO_4 + 3H_2O + CO_2;$$

$$\underset{\text{Порода}}{CaCO_3 \cdot MgCO_3} + \underset{\text{Раствор}}{CaSO_4} \rightleftarrows 2CaCO_3\downarrow + MgSO_4;$$

$$\underset{\text{Порода}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + \underset{\text{Раствор}}{Na_2CO_3} \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$\underset{\text{Порода}}{CaCO_3 \cdot MgCO_3} + \underset{\text{Раствор}}{2H_2SO_4^*} \rightleftarrows CaSO_4\downarrow + MgSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

* Реакция возможна в зоне окисления сульфидных руд, где серная кислота образуется при разложении сульфидов.

Особенности гидрохимии подземных вод сульфатно-натриевого подтипа обусловлены составом водовмещающих пород и положением вод в гидрогеологическом разрезе. В виде общей схемы можно наметить следующие их основные черты.

В артезианских бассейнах и бассейнах трещинных вод, в разрезе которых в верхнем гидродинамическом этаже большую роль играют гипсы (и соленосные отложения), воды сульфатно-натриевого подтипа занимают значительную часть этого этажа. Минерализация вод изменяется примерно от <1 до 300 г/л и более. Самые высокие значения наблюдаются с приближением к соляной залежи, где вода нередко достигает стадии насыщения по NaCl.

В качестве примера можно привести Южно-Таджикский артезианский бассейн (Тянь-Шань), приуроченный к межгорной впадине. В разрезе осадочного чехла бассейна присутствуют гипсы и поваренная соль; последняя обнажается, кроме того, в ядрах соляных куполов, развитых в бортах впадины. Воды сульфатного типа распространены здесь очень широко — от поверхности Земли и до глубины 500—700 м, нередко до 1000 м и более (в краевых частях бассейна). В верхах разреза циркулируют воды, характеризующиеся составом

$$M_{0,4}\frac{HCO_{80}^{3}SO_{12}^{4}Cl_{8}}{Ca_{76}Na_{18}Mg_{6}};\quad M_{3,5}\frac{SO_{76}^{4}Cl_{18}HCO_{6}^{3}}{Ca_{52}Mg_{28}Na_{20}}.$$

Вниз по разрезу минерализация воды растет, и на глубине около 700 м (по данным скважины, расположенной в центральных районах бассейна) она имеет состав

$$M_{29}\frac{Cl_{56}SO_{42}^{4}}{Na_{88}Ca_{7}Mg_{5}}.$$

Вода многочисленных источников, связанных с соляными куполами, почти полностью насыщена по NaCl. Формула ее

$$M_{331}\frac{Cl_{98}SO_{2}^{4}}{Na_{99}Ca_{1}}.$$

В артезианских бассейнах и бассейнах трещинных вод, в разрезе которых отсутствуют гипсы (и соленосные отложения), воды сульфатно-натриевого подтипа не пользуются широким распространением. Они формируются лишь на тех участках, где создаются благоприятные условия для образования вторичного гипса и сохранения сульфатов в растворе.

Исследования показывают, что в артезианских бассейнах такие условия обычно характерны для самой верхней части гидрогеологического разреза, где воды имеют весьма активную динамику, хорошо аэрированы и находятся в сфере непосредственного дренирующего влияния гидрографической сети. Примером может служить Молдавский артезианский бассейн. Осадочный

чехол бассейна на значительной части территории представлен отложениями морей нормальной, местами пониженной солености. Воды сульфатно-натриевого подтипа связаны с карбонатными и песчано-глинистыми пиритизированными породами неогена и занимают небольшие площади, тяготеющие главным образом к долинам рек Днестр и Реут, дренирующим эти воды. Минерализация их не более 3 г/л, в химическом составе преобладают гидрокарбонаты и сульфаты кальция и натрия

$$M_{0,8}\frac{HCO_{57}^{3}SO_{28}^{4}Cl_{14}}{Ca_{51}Na_{27}Mg_{21}};\quad M_{1,9}\frac{SO_{56}^{4}HCO_{30}^{3}Cl_{14}}{Na_{59}Mg_{28}Ca_{13}}.$$

В горно-складчатых районах воды сульфатно-натриевого подтипа (обязанные присутствию вторичного гипса) развиты преимущественно в условиях низкогорного рельефа, где формируются менее динамичные воды, чем в высокогорных районах. Именно в низкогорьях имеются необходимые предпосылки (аэробная среда, наличие соответствующих микроорганизмов и пр.), способствующие окислению сульфидов и образованию вторичного гипса. В качестве примера можно привести предгорья хр. Тянь-Шань («Гидрогеология СССР. Т. 41»). Воды сульфатно-натриевого подтипа связаны здесь с корами выветривания осадочных, магматических и метаморфических пород, минерализация их изменяется в интервале от 0,3 до 1, реже до 3 г/л. Химический состав выражается следующими формулами:

$$M_{0,4}\frac{HCO_{56}^{3}SO_{38}^{4}Cl_{6}}{Ca_{50}Mg_{32}Na_{18}};\quad M_{1,97}\frac{SO_{60}^{4}Cl_{22}HCO_{18}^{3}}{Ca_{38}Na_{38}Mg_{24}}.$$

Таким образом, воды сульфатно-натриевого подтипа характеризуются широким диапазоном колебания минерализации. Среди них известны пресные, солоноватые, соляные и рассольные воды, разные по составу главных преобладающих компонентов. В равных интервалах минерализации усредненные формулы химического состава вод сульфатно-натриевого подтипа по главным анионам примерно одинаковы в самых различных регионах СССР. Закономерную смену в них анионов отражают миграционные кривые, построенные при изучении вод сульфатно-натриевого подтипа Южно-Таджикского артезианского бассейна (рис. 67). Состав главных преобладающих катионов в пресных и солоноватых водах обычно неодинаков в разных регионах и зависит от водовмещающих пород (их петрохимии); при минерализации вод свыше 5 г/л формулы нередко близки и по преобладающим катионам.

Воды *хлоридно-магниевого подтипа* сульфатного типа, характеризующиеся системой $NaCl—MgSO_4—MgCl_2—H_2O$, распространены сравнительно редко и изучены недостаточно. Наиболее хорошо они исследованы в аридных областях, где известны главным образом среди грунтовых вод и где генезис их связан с выще-

лачиванием или молодых морских отложений (например, в Прикаспийской низменности и др.), или континентальных пород различного возраста с последующим воздействием на воды процессов испарительной концентрации (например, в Тургайской впадине, Южном Таджикистане и др.).

В первом случае хлорид магния, являющийся специфическим компонентом морских вод, поступает при взаимодействии порода—вода из водовмещающих пород в готовом виде, так как он присутствует в ионно-солевом комплексе молодых морских отложений. Концентрирование раствора при испарении воды не изменяет химического типа ее и обусловливает лишь рост минерализации и смену преобладающих компонентов. Во втором случае за счет процессов выщелачивания пород образуются воды сульфатно-натриевого подтипа. При их концентрировании вследствие осаждения сульфата натрия, возникающего по реакции

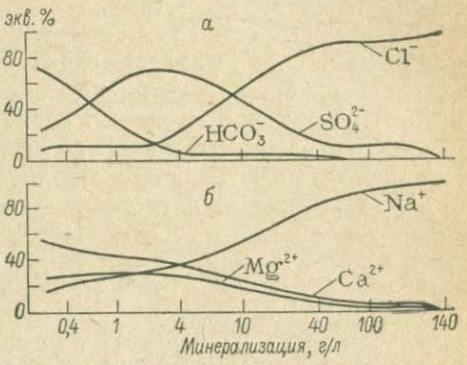


Рис. 67. Миграционные кривые макрокомпонентов подземных вод сульфатно-натриевого подтипа (Южно-Таджикский артезианский бассейн).
Содержание: *а* — анионов; *б* — катионов.

$$2NaCl + MgSO_4 + 10H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows MgCl_2 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O,$$

сульфатно-натриевый подтип переходит в хлоридно-магниевый. Следует иметь в виду, что реакция идет слева направо лишь при высокой концентрации солей и достижении сульфатом натрия степени насыщения, в результате чего эта соль уходит в твердую фазу.

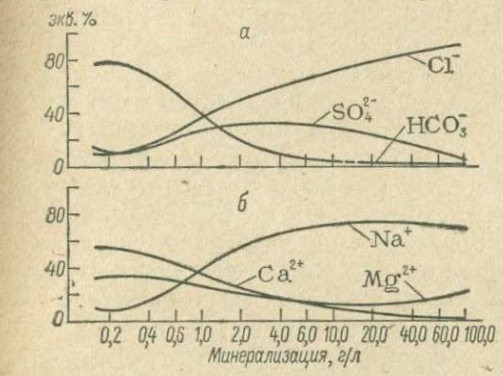


Рис. 68. Миграционные кривые макрокомпонентов подземных вод хлоридно-магниевого подтипа (Северный Прикаспий).
Содержание: *а* — анионов; *б* — катионов.

Поскольку в аридных зонах большая роль в формировании рассмотренных вод принадлежит испарительной концентрации, их относят к особой генетической разновидности вод инфильтрационно-атмосферного происхождения и называют водами «вторичного соленакопления».

По величине минерализации и химическому составу хлоридно-магниевые воды аридных областей аналогичны водам

сульфатно-натриевого подтипа (рис. 68): минерализация их может быть очень высокой, а смена преобладающих компонентов отражает растворимость карбонатных и сульфатных солей щелочных земель и хлоридов натрия.

Интерес вызывают воды хлоридно-магниевого подтипа в гумидных зонах. Они выявлены среди грунтовых ультрапресных вод отдельных частей Балтийского, Украинского кристаллических щитов и других регионов. Условия их формирования изучены слабо. В пределах Балтийского щита (в районе северо-восточного Прионежья) воды имеют минерализацию $<0{,}1$ г/л, а усредненная формула химического состава

$$M_{0{,}01-0{,}04}\,\frac{HCO_{46-66}^{3}Cl_{48-52}}{Mg_{56-38}Ca_{22-36}Na_{16-54}}$$

свидетельствует об относительной обогащенности их хлоридами при крайне низком содержании сульфатов. Преобладание магния в катионном составе вод может быть связано с процессами серпентинизации основных и ультраосновных интрузивных горных пород. Выветривание последних идет по схеме

$$\underset{\text{Оливин}}{(Mg\cdot Fe)_2SiO_4} \longrightarrow \underset{\text{Серпентин}}{Mg_3H_4Si_2O_9} \longrightarrow MgCO_3 + SiO_2\cdot nH_2O.$$

Образующийся $MgCO_3$ легко переходит в раствор по реакции

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Mg(HCO_3)_2,$$

вследствие чего воды обогащаются магнием.

Воды карбонатного (содового) типа формируются в верхнем гидродинамическом этаже при отсутствии в геологическом разрезе гипсоносных (и соленосных) отложений. Карбонатный тип определяется системой $NaCl—NaHCO_3(Na_2CO_3)—Na_2SO_4—H_2O$. Если в породах имеется гипс, переходящий при взаимодействии порода — вода в раствор, то указанная система становится неустойчивой и в конце концов равновесие сдвигается в сторону образования вод сульфатного типа в соответствии с реакциями

$$\begin{matrix} NaHCO_3 \\ \\ Na_2CO_3 \end{matrix} \begin{matrix} \\ +3CaSO_4 \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} \rightleftarrows Na_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + H_2O + \\ \rightleftarrows Na_2SO_4 + CaCO_3\downarrow . \end{matrix} \begin{matrix} \\ + CO_2 + Na_2SO_4 \\ \\ \end{matrix}$$

Из приведенной схемы видно, что вследствие низкой растворимости $CaCO_3$ содовые воды не могут существовать в загипсованных породах длительное время, даже если они и образуются по тем или иным причинам на отдельных участках; кальций гипса, переходящего в раствор, уводит гидрокарбонатный и карбонатный ионы в осадок в виде плохо растворимого карбоната кальция.

Различают следующие наиболее возможные пути содообразования (Посохов, 1969а):

1. Сопряженный процесс растворения карбонатов кальция и магния с последующей десорбцией натрия из поглощающего комплекса пород. Реакции идут по схеме

$$\underset{\text{Порода}}{CaCO_3} + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2;$$

$$Ca(HCO_3)_2 + 2Na\ (\text{погл.}) \rightleftarrows Ca\ (\text{погл.}) + 2NaHCO_3.$$

2. Процесс выветривания K—Na-полевых шпатов под воздействием углекислого газа и воды. В схеме реакция имеет вид

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 3H_2O \rightleftarrows H_4Al_2Si_2O_9 + 2NaHCO_3 + 4SiO_2.$$

3. Процесс сульфатредукции, т. е. преобразования вод сульфатного типа в содовые под воздействием микроорганизмов десульфатизаторов и при участии органического вещества. Реакция идет по схеме

$$Na_2SO_4 + 2C_{орг} + 2H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3 + H_2S.$$

Во всех случаях в растворе появляется $NaHCO_3$ — специфический компонент вод содового типа. Особенности гидрохимии вод этого типа зависят от литолого-петрографического состава водовмещающих пород, положения вод в гидрогеологическом разрезе (условий динамики), роли биохимического фактора и глубинного CO_2.

В горных областях трещинно-грунтовые воды карбонатного типа развиты широко, обычно весьма динамичны, интенсивно дренируются гидрографической сетью, характерны для высоко- и среднегорных районов и распространены преимущественно среди кор выветривания магматических (кислых и средних) и метаморфических пород, реже — среди осадочных. Общим для всех пород является почти полное отсутствие в них легко воднорастворимых солей, в связи с чем минерализация вод не превышает 0,3, нередко 0,1 г/л. В химическом составе их преобладают гидрокарбонаты кальция и магния, в ряде случаев первым преобладающим катионом оказывается натрий. Сода присутствует в этих водах в небольшом количестве и, по-видимому, образуется в процессе выветривания K—Na-полевых шпатов. Гидрокарбонаты щелочных земель имеют источником также полевошпатовые минералы и, кроме того, появляются в растворе при выщелачивании различных карбонатных образований — цемента пород, пластов и пропластков известняков, доломитов и пр. Примером могут служить воды родников Памира, приуроченные к гранитоидам мезозойского возраста:

$$M_{0,18}\frac{HCO_{78}^{3}SO_{12}^{4}Cl_{10}}{Ca_{44}Na_{42}Mg_{14}};\quad M_{0,3}\frac{HCO_{52}^{3}SO_{36}^{4}Cl_{12}}{Na_{56}Ca_{36}Mg_{8}}.$$

В артезианских бассейнах (где нет гипсово-соленосных отложений) воды карбонатного типа нередко занимают весь верхний

гидродинамический этаж и известны в нижнем этаже. Среди них различают:

1. Неуглекислые карбонатные воды, наиболее характерные для верхнего этажа, принадлежащие к водам инфильтрационно-атмосферного происхождения. Минерализация их обычно не выше 10, чаще 3—5 г/л; углекислота находится преимущественно в количестве, отвечающем карбонатному равновесию в растворе, и образуется биохимическим путем.

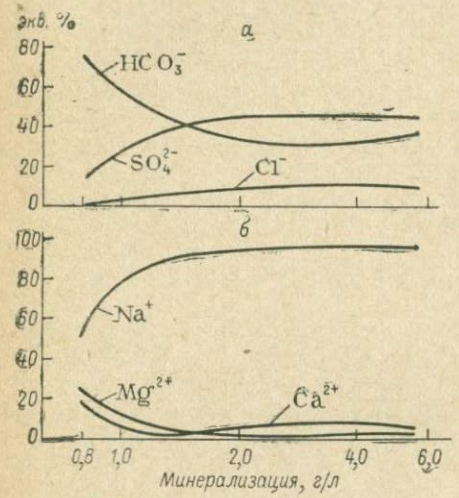


Рис. 69. Миграционные кривые макрокомпонентов неуглекислых подземных вод карбонатного типа (первая разновидность, Молдавский артезианский бассейн).

Содержание: а — анионов; б — катионов.

2. Углекислые * карбонатные воды сложного генезиса, типичные в основном для нижнего гидродинамического этажа. Минерализация их может достигать 50—60 г/л, содержание углекислоты обычно намного превышает равновесную концентрацию, необходимую для поддержания карбонатов щелочных земель в растворенном состоянии, углекислота имеет метаморфическое происхождение.

Среди неуглекислых вод карбонатного типа можно выделить две основные разновидности (Самарин, 1976).

Первая разновидность отличается преобладанием в соответствующих интервалах минерализации гидрокарбонатного и сульфатного ионов, а среди катионов — натрия (рис. 69). Такие воды формируются в артезианских бассейнах, в строении верхнего гидродинамического этажа которых участвуют карбонатно-терригенные (в том числе глинистые) отложения.

В условиях зоны активного водообмена воды характеризуются низкой минерализацией, обычно не превышающей 1 г/л. Например, в понтических отложениях южной части Молдавского артезианского бассейна воды карбонатного типа имеют следующие минерализацию и состав:

$$M_{0,7}\,\frac{HCO^3_{45}SO^4_{43}Cl_{11}}{Na_{56}Mg_{24}Ca_{20}};\qquad M_{0,9}\,\frac{HCO^3_{75}SO^4_{20}Cl_5}{Na_{89}Mg_8Ca_3}.$$

Содообразование связано с растворением карбонатных минералов и последующей десорбцией поглощенного натрия глинистых пород, в ряде случаев — с разрушением полевошпатовых минералов.

* Эти воды рассматриваются при описании вод смешанного генезиса.

Устойчивы эти воды лишь при отсутствии больших количеств вторичного гипса в породах, вследствие чего распространение их в зоне активного водообмена лимитируется интенсивностью процессов формирования вторичного гипса.

В зоне замедленного водообмена воды рассматриваемой разновидности имеют минерализацию до 3—5 г/л и являются главным образом гидрокарбонатно-сульфатно-натриевыми по составу. Содержание соды в них довольно высокое, а количество Na^+

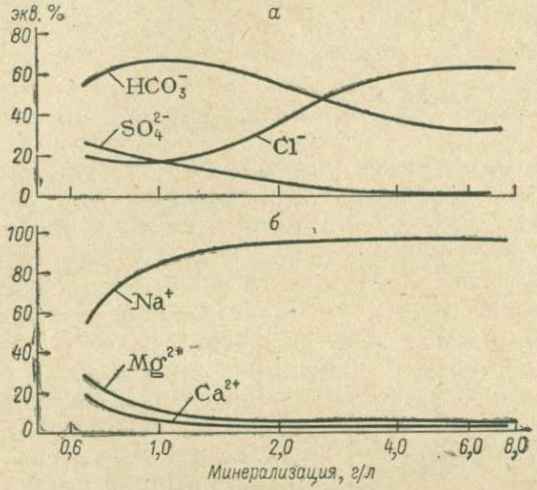


Рис. 70. Миграционные кривые макрокомпонентов неуглекислых подземных вод карбонатного типа (вторая разновидность, Молдавский артезианский бассейн).

Содержание: а — анионов; *б* — катионов.

достигает 85—90 экв. %. По преобладающим анионам они отклоняются от общей закономерности (см. рис. 17), в соответствии с которой при минерализации >1—1,5 г/л на первое место должен выходить сульфатный ион. Нарушение закономерности свидетельствует о формировании химического состава вод в процессе сульфатредукции, в результате которой сульфатный ион заменяется на эквивалентное количество гидрокарбонатного иона. Интенсивность сульфатредукции зависит от наличия исходных веществ — сульфатов и органических соединений в породах и водах.

На примере Молдавского артезианского бассейна можно видеть, что источником сульфатов является вторичный гипс, а обстановка замедленного водообмена оказывается оптимальной для жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. Эти бактерии установлены в ряде водоносных горизонтов бассейна и выявлен продукт их жизнедеятельности — H_2S. Однако концентрация H_2S обычно не превышает 100 мг/л, что объясняется сравнительно малым содержанием вторичного гипса в породах и отсутствием значительных скоплений органических веществ.

Вторая разновидность неуглекислых вод карбонатного типа характеризуется преобладанием в соответствующих интервалах минерализации гидрокарбонатного и хлоридного ионов, а среди катионов — натрия (рис. 70). Воды известны главным образом в артезианских бассейнах, в строении верхнего гидродинамического этажа которых участвуют терригенные отложения (в том числе широким развитием пользуются глины). Формируются такие воды в зонах активного и замедленного водообмена, минерализация их (в зависимости от принадлежности к той или иной зоне) изменяется от <1 до 5—10 г/л. Химический состав характеризуется следующими формулами:

$$M_{1,1}\frac{HCO^3_{59}Cl_{26}SO^4_{15}}{Na_{95}Ca_3Mg_2};\quad M_{3,3}\frac{Cl_{61}HCO^3_{37}SO^4_2}{Na_{98}Ca_2}.$$

Генезис вод связан преимущественно с растворением карбонатного цемента пород, десорбцией натрия из глинистых отложений и диффузионным выщелачиванием глин, в поровых растворах которых присутствуют хлориды натрия.

В обеих разновидностях неуглекислых вод карбонатного типа содообразование лимитируется следующими факторами:

1) Концентрацией растворенного CO_2, источником которого служат атмосферные осадки, почвенный воздух, а также органическое вещество, рассеянное в породах. Исследования показывают, что количество CO_2, накапливающегося такими путями, обычно не превышает 30—50 мг/л, вследствие чего процессы растворения карбонатов кальция и магния (или разрушения полевошпатовых минералов) имеют небольшие масштабы.

2) Величиной «натриевого резерва» горных пород, т. е. содержанием адсорбированного натрия в поглощающем комплексе пород, так как накопление соды в растворе зависит от интенсивности десорбции натрия из поглощенного состояния.

3) Концентрацией сульфатных ионов и органических соединений в водах, поскольку при формировании карбонатных вод на основе вод сульфатно-натриевого подтипа (при их метаморфизации за счет реакций сульфатредукции) для активной жизнедеятельности бактерий нужны соответствующие питательные вещества.

В аридных зонах неуглекислые воды карбонатного типа, залегающие близко к поверхности Земли, приобретают специфические черты. Вследствие испарительной концентрации формируются воды «вторичного соленакопления», минерализация которых может достигать 100 г/л и более. В химическом составе их (при такой высокой минерализации) главную роль нередко играет сода. В качестве примера приведем состав воды источника, приуроченного к одной из бессточных впадин Восточного Памира. Здесь в условиях высокогорной пустыни процессы испарительной концентрации приводят к формированию рассольных подземных вод

$$M_{122}\frac{CO^3_{42}Cl_{38}SO^4_{29}}{Na_{96}Mg_4}.$$

Из формулы видно, что около 40 экв. % приходится в этой воде на долю соды. Содовые воды высокой минерализации известны также среди грунтовых вод Прикаспийской низменности, Тургайского прогиба и пр.

Характеризуя в целом воды инфильтрационно-атмосферного генезиса, необходимо обратить внимание на следующие их особенности.

Бром и йод присутствуют в этих водах в небольших количествах. Концентрация их редко превышает соответственно первые десятки и единицы миллиграммов на 1 л. Так, например, в пресных и солоноватых водах Молдавского артезианского бассейна брома содержится около 1 мг/л, йода примерно 0,1 мг/л, а в крепких рассолах района соляных куполов Южно-Таджикского артезианского бассейна — всего до 40—50 и 1—5 мг/л. Напомним, что йод и бром принадлежат к компонентам, концентрация которых зависит от минерализации воды и увеличивается с ростом последней. Однако рассолы выщелачивания относительно бедны этими компонентами в связи с тем, что они образуются при растворении соленосных отложений, которые содержат весьма низкие количества йодистых и бромистых солей (см. гл. VIII, § 3).

Воды инфильтрационно-атмосферного генезиса формируются в условиях окислительной, промежуточной или восстановительной обстановок, что зависит от положения их в гидрогеологическом разрезе.

В горных районах и в верхней части верхнего гидродинамического этажа артезианских бассейнов эти воды, непосредственно разгружающиеся в гидрографическую сеть, характеризуются набором показателей, присущих окислительной обстановке: в них сравнительно много растворенного кислорода и сопутствующих ему N_2 и CO_2; они бедны микроорганизмами, среди которых преобладают аэробные формы; сероводород в них, как правило, отсутствует; величина Eh имеет высокие положительные значения; гелий-аргоновый коэффициент (определяющий степень гидрогеологической раскрытости недр) очень низкий, не превышает сотые и тысячные доли единицы.

В нижней части верхнего гидродинамического этажа артезианских бассейнов, где разгрузка подземных вод в гидрографическую сеть затруднена, создаются восстановительные условия: растворенный кислород в водах отсутствует, накапливаются сероводород и сопутствующие ему газы (CH_4, биогенный N_2 и др.); величина Eh приобретает отрицательные значения, нередко довольно низкие; гелий-аргоновый коэффициент повышается и достигает десятых долей единицы и более; развиваются анаэробные микроорганизмы, среди которых существенная роль принадлежит сульфатредуцирующим бактериям. Исследования показывают, что особенно много сероводорода образуется при сочетании двух факторов: широкого распространения в геологическом разрезе гипсоносных отложений и наличия нефтяных месторождений.

Известно, например, что в Южно-Таджикской газонефтеносной области концентрация H_2S в водах сульфатного типа достигает на отдельных участках 2,3—2,5 г/л.

Таким образом, воды инфильтрационно-атмосферного генезиса отличаются большим разнообразием гидрохимических показателей, колеблющихся в широком интервале; активностью химических и биохимических процессов, приводящих к непрерывному изменению этих вод; тесной взаимосвязью химического состава с особенностями водовмещающих пород, условиями динамики и степенью воздействия климатических факторов. Необходимо учесть также, что эти наиболее динамичные (среди подземных) воды, в ряде случаев меняющиеся буквально на глазах, играют весьма важную практическую роль. Именно они являются источниками водоснабжения, нередко служат как минеральные лечебные воды, применяются для орошения земель и широко используются при поисках месторождений различных полезных ископаемых.

Воды седиментационного генезиса. Источником вещества этих вод служат главным образом морские воды, «захороняющиеся» в бассейнах седиментации, а также газы биохимического, метаморфического и радиогенного происхождения. В разрезе осадочной толщи земной коры воды седиментационного генезиса занимают преимущественно нижний гидродинамический этаж и известны в артезианских бассейнах платформ, предгорных прогибов и межгорных впадин. По химическому типу они хлоридно-кальциевые (значительно реже хлоридно-магниевые) и характеризуются системой $NaCl—MgCl_2—CaCl_2—H_2O$. От морской воды любой степени ее сгущения они отличаются присутствием $CaCl_2$ и резко пониженной концентрацией сульфатов. Минерализация их различна, но чаще всего превышает 35 г/л, в отдельных случаях достигает 500—600 г/л и более.

В развитии подземных вод седиментационного генезиса выделяют два этапа (Ходьков, Валуконис, 1968): в поверхностном водоеме — на стадии выпадения осадка и в подземных условиях — после образования осадка и превращения его в горную породу.

На первом этапе, по-видимому, химический состав морской воды существенно не изменяется, в связи с чем осадком захватываются воды, по величине минерализации и химическому типу отвечающие морским. Соленость их может колебаться в широком интервале — от опресненной воды морей гумидных областей до рассолов и крепких рассолов лагун, формирующихся в аридном климате.

На втором этапе происходят диагенетические преобразования морских вод, как предполагают, наиболее интенсивные на стадии раннего диагенеза. Исследования илов и иловых вод современных морей и океанов (см. гл. V, § 3) свидетельствуют о том, что эти преобразования или не приводят к изменению химического типа морской воды (пелагические осадки), или обусловливают сущест-

венное изменение состава воды — обессульфачивание, появление хлоридов кальция и др. (шельфовые и гемипелагические осадки).

Гипотезы формирования хлоридно-кальциевых вод седиментационного генезиса можно разделить на две группы в зависимости от точки зрения ученых на развитие Мирового океана.

1. Наиболее распространено представление о неизменности химического типа и состава воды океана, имевшего на продолжении всей геологической истории Земли воду сульфатного типа, исключая самый ранний этап развития океана, когда вода его была сильнокислой (см. гл. IX, § 2). Сущность диагенетических изменений захваченной в бассейнах седиментации морской воды сульфатного типа и превращения ее в хлоридно-кальциевую сводится к следующим возможным процессам:

а) Удалению сульфатов из морской воды при сульфатредукции и сопряженным с нею реакциям катионного обмена натрия морской воды на адсорбированные катионы глинистых пород (Шишкина, 1972). Реакции идут по схеме

$$MgSO_4 + 2C_{орг} + 2H_2O \rightleftarrows Mg(HCO_3)_2 + H_2S;$$

$$CaSO_4 + 2C_{орг} + 2H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 + H_2S;$$

$$2NaCl + Ca\ (погл.) \rightleftarrows 2Na\ (погл.) + CaCl_2;$$

$$MgCl_2 + Ca\ (погл.) \rightleftarrows Mg\ (погл.) + CaCl_2.$$

Необходимо учесть, однако, что поскольку энергия поглощения у кальция выше, чем у натрия и магния, эти процессы не могут привести к значительному накоплению хлоридов кальция (см. гл. V, § 2).

б) Взаимодействию карбонатных и силикатных минералов с компонентами морской воды и переходу магния и натрия в решетки минералов с вытеснением кальция (из решеток или из адсорбированного состояния) в раствор.

Наиболее ранние представления о таком механизме формирования хлоридов кальция были изложены Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужиным и др. По их данным, при поступлении карбонатов кальция, которые вносятся в моря (озера) поверхностными и подземными водами, происходит преобразование воды в соответствии с реакциями

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightleftarrows CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4 + \\ + 2CO_2 + 2H_2O \text{ (реакция Гайдингера);}$$

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \rightleftarrows CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaCl_2 + \\ + 2CO_2 + 2H_2O \text{ (реакция Мариньяка).}$$

Из уравнений следует, что на первой стадии морская вода теряет сульфаты (процесс обессульфачивания), а на второй благодаря

доломитообразованию — и хлориды магния, взамен которых формируется $CaCl_2$. Вероятность течения обеих реакций обусловлена образованием устойчивого минерала — доломита. Однако проверка их опытным путем показала, что реакции протекают исключительно медленно, поэтому значение их в природных условиях ставится под сомнение (Посохов, 1969б).

Экспериментальными исследованиями, выполненными в самые последние годы М. Г. Валяшко и Н. К. Власовой, доказано, что в лабораторной обстановке при взаимодействии морской воды с карбонатом кальция или силикатами кальция образуются соответственно доломит и магнезиальные силикаты, а в раствор переходит $CaCl_2$. Но при обычных температурах реакции практически не идут и интенсифицируются лишь при температурах 200—300° С.

А. В. Копелиович и др. связывают образование хлорида кальция с альбитизацией силикатных минералов, считая, что кальцийсодержащие плагиоклазы обменивают кальций на натрий морской воды, в результате чего выделяются $CaCl_2$ и альбит по схеме

$$\underset{\text{Плагиоклаз}}{Ca(Al_2Si_2O_8)} + 2NaCl + 4SiO_2 \rightleftarrows \underset{\text{Альбит}}{2Na(AlSi_3O_8)} + CaCl_2.$$

Ведущим фактором для течения реакции является давление, обусловленное нагрузкой расположенных выше толщ, в связи с чем она возможна на стадии позднего диагенеза, в глубинных условиях. Однако масштаб реакции не ясен, поскольку на глубине, где движение воды весьма замедленно, продукты реакции остаются на месте, а это неизбежно приводит к прекращению реакции.

В. И. Лебедев вкладывает особый смысл в процессы вторичного доломитообразования и возникновения магниевых силикатов. Он полагает, что при диагенетическом изменении осадочного вещества вследствие перекристаллизации и новообразования карбонатов и силикатов в кристаллическую решетку из морской воды вовлекается магний, а в раствор поступает кальций, адсорбированный илами. Минералы, таким образом, черпают из воды недостающие им элементы (в частности, магний); воды извлекают из кристаллического вещества «лишние» для него элементы (в частности, кальций), в связи с чем в растворе эти элементы могут оказаться в высоких концентрациях. Реакция идет по схеме

$$MgCl_2 + Ca\ (погл.) \rightleftarrows CaCl_2 + Mg\ (минералов).$$

Поскольку вхождение магния в решетки минералов энергетически весьма выгодно, В. И. Лебедев полагает, что по такой реакции могут формироваться существенно хлоридно-кальциевые воды, содержащие в растворенном состоянии очень большие количества $CaCl_2$.

С. И. Смирнов считает, что процессы формирования хлоридно-кальциевых вод включают не только стадии диагенеза (раннюю

и позднюю), но и весь этап геологического развития структуры, в пределах которой заключены эти воды. Он подразделяет компоненты химического состава хлоридно-кальциевых вод на консервативные и неконсервативные. К первым он относит хлор и натрий, которые в седиментационных бассейнах являются «ископаемыми», т. е. захваченными при осадконакоплении из морских бассейнов той или иной солености и в дальнейшем изменяющимися лишь за счет выноса вместе с водой при соответствующих условиях. Неконсервативными являются магний, кальций и сульфатный ион. Концентрация магния в хлоридно-кальциевых водах всегда ниже его концентрации в морской воде (с учетом степени сгущения воды), что свидетельствует о его интенсивном поглощении твердыми карбонатной и некарбонатной фазами пород. Концентрация кальция, наоборот, почти всегда выше, чем она должна быть даже при условии испарительной концентрации воды, что свидетельствует о его переходе из твердой фазы пород в раствор. По С. И. Смирнову, процессы, возникающие между твердой (сульфаты, карбонаты, глины и пр.) и водной (рассолы) фазами, ведущие к перераспределению Ca^{2+} и Mg^{2+} между ними, осуществляются по законам диффузии, отличаются исключительной медленностью и геохимическое значение приобретают только в ходе геологического времени.

2. Гипотезы формирования хлоридно-кальциевых вод, опирающиеся на идею эволюции химического состава вод Мирового океана, изменявшегося в процессе геологического развития Земли, высказаны в разные годы А. Н. Бунеевым, Е. В. Посоховым и совсем недавно — Ю. Ф. Коренновым. Они исходят из представления о существовании древних бессульфатных «хлоридно-кальциевых» морей, унаследовавших солевой состав от первобытного океана. В условиях характерной для последнего кислой среды поступавшие в океан (за счет процессов выветривания главным образом господствовавших тогда основных и ультраосновных пород) катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} и K^{+} были в равной мере устойчивыми в растворе. Повышенные количества Ca^{2+} при очень низком содержании сульфат-иона обусловливали присутствие в воде NaCl(KCl), $MgCl_2$ и $CaCl_2$, т. е. компонентов, свойственных хлоридно-кальциевому типу.

Одно из важных доказательств существования «хлоридно-кальциевых морей» в течение всего палеозоя дает анализ соленосных отложений, накопившихся в толще осадочных пород. Как отмечает Ю. Ф. Кореннов, калиеносные соляные толщи палеозойского времени большей частью отличаются отсутствием гипса, что, по его мнению, свидетельствует о бессульфатности солевой рапы, давшей начало этим толщам. При прогрессирующем испарении морской воды хлоридно-кальциевого типа из нее выпадают хлориды натрия и калия (т. е. формируются соленосные отложения), а имеющие очень высокую растворимость хлориды кальция и магния накапливаются в жидкой фазе (рапе). Захват осадком такой

рапы и приводит к образованию высокоминерализованных (крепких рассолов) подземных вод хлоридно-кальциевого типа.

Однако возможность длительного существования бессульфатных морей хлоридно-кальциевого типа ставится некоторыми исследователями под сомнение. Так, А. Е. Ходьков указывает, что в условиях поверхности Земли практически невозможно наличие бессульфатной обстановки. «Окислительные условия, — пишет он, — характерные для атмосферы, поверхностных бассейнов

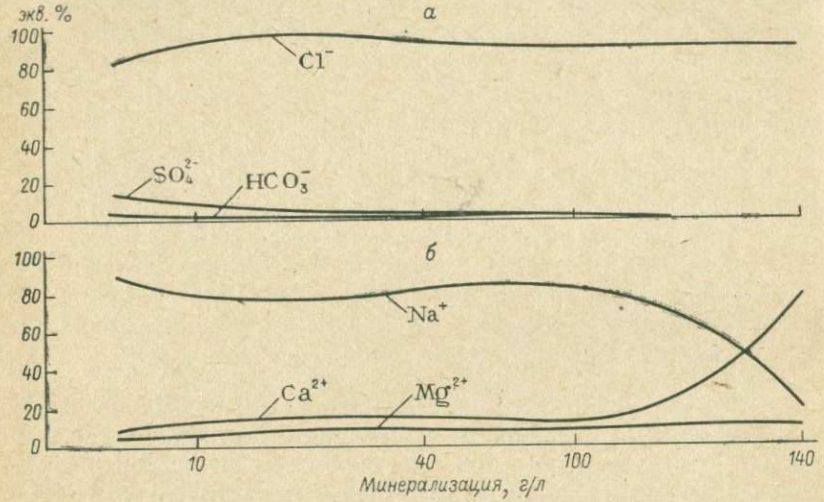


Рис. 71. Миграционные кривые макрокомпонентов подземных вод хлоридного типа (Киргизия).

Содержание: а — анионов; б — катионов.

и зоны активного водообмена подземных вод, постоянно воссоздают и пополняют запасы сульфат-иона» (Ходьков, Валуконис, 1968, с. 130).

Как видно из изложенного, многие вопросы, связанные с условиями формирования подземных вод седиментационного генезиса, носят дискуссионный характер. Большей частью отсутствуют экспериментальные и термодинамические обоснования реакций возникновения хлоридов кальция, неясны возможности их реализации в природной обстановке и масштабы проявления.

Хлоридно-кальциевые воды седиментационного генезиса характеризуются следующими основными чертами. Они известны в осадочных породах самого различного литологического состава и возраста. По преобладающим макрокомпонентам воды весьма однообразны, отличаются монотонным поведением главных анионов, среди которых во всех интервалах минерализации резко преобладает хлор (рис. 71). Катионы ведут себя по-иному. Анализ миграционных кривых свидетельствует о том, что в водах разных регионов кривые, отражающие поведение Na^+ и Ca^{2+}, пересека-

ются в различных интервалах минерализации. На приведенном рисунке «узел» отвечает минерализации около 120 г/л. До этого «узла» воды имеют Cl—Na—Ca-состав, после они становятся «существенно» хлоридно-кальциевыми и характеризуются формулой Cl—Ca—Na.

«Существенно» хлоридно-кальциевые воды развиты во многих артезианских бассейнах, но наиболее типичны они среди сверхкрепких рассолов. Так, например, к «существенно» хлоридно-кальциевым относятся весьма крепкие и предельно насыщенные рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Химические формулы их соответственно имеют вид (Пиннекер, 1966)

$$M_{320-500}\,\frac{Cl_{98-100}}{Ca_{50-75}Na_{5-40}Mg_{5-20}};\quad M_{>500}\,\frac{Cl_{98-100}}{Ca_{75-85}Mg_{10-15}K_{3-5}Na_{2-4}}.$$

В размещении хлоридно-кальциевых вод седиментационного генезиса различной минерализации И. К. Зайцевым, М. Г. Валяшко и др. установлена тесная связь с наличием или отсутствием галогенных формаций в разрезе артезианских бассейнов.

Так, в Западно-Сибирской артезианской области, осадочный чехол которой сложен преимущественно терригенными породами мезозоя и кайнозоя и где нет соленосных отложений, наиболее распространены хлоридно-кальциевые воды с минерализацией <35 г/л; лишь на отдельных участках (близ фундамента) известны весьма слабые рассолы с минерализацией до 70 г/л. В Молдавском артезианском бассейне, на юге которого в разрезе мезозоя (юры) развиты гипсы и ангидриты, хлоридно-кальциевые воды имеют минерализацию 100—140 г/л. В Московском артезианском бассейне, где с толщами девона связаны гипс и каменная соль, концентрация рассолов достигает 260—275 г/л. Наиболее минерализованные хлоридно-кальциевые воды известны в пределах Ангаро-Ленского артезианского бассейна, в котором кембрийская галогенная толща включает каменную соль и калийные соли; здесь установлены рассолы с концентрацией 540—620 г/л.

Поскольку крепкие рассолы формируются в осадочных толщах не только в процессе седиментогенеза, но и за счет растворения соленосных отложений, в качестве критерия для диагностики рассолов седиментационного генезиса предложен так называемый бром-хлорный коэффициент (А. П. Виноградов, М. Г. Валяшко и др.).

Установлено, что поведение брома в морской воде зависит от стадии ее сгущения. При выпаривании бром постепенно накапливается в морской воде до того момента, пока не начнется кристаллизация NaCl. Затем он распределяется между выпадающими кристаллами и раствором. Однако из-за сравнительно низкой величины коэффициента распределения брома бóльшая его часть остается в растворе и в процессе последующего концентрирования продолжает в нем накапливаться. Закономерности поведения брома при сгущении морской воды отображаются бром-хлорным

коэффициентом $\left(\frac{Br}{Cl} \cdot 10^3\right.$, где 10^3 — множитель, посредством которого коэффициент переводится в целые числа$\left.\right)$.

Из рис. 72 видно, что до начала кристаллизации NaCl бром-хлорное соотношение примерно постоянно, а затем оно резко увеличивается *. Работами М. Г. Валяшко и др. выявлено, что фигуративные точки рассолов седиментационного генезиса, отвечающие величине $\frac{Br}{Cl} \cdot 10^3$, тяготеют к кривой, располагаясь вдоль или близко к ней. В то же время фигуративные точки рассолов выщелачивания галогенных отложений, обедненных бромом, находятся значительно ниже этой кривой, так как в одном и том же интервале минерализации они содержат намного меньше брома и бром-хлорный коэффициент их очень низок.

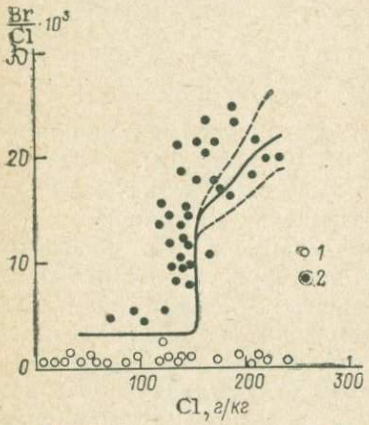


Рис. 72. Закономерности поведения бром-хлорного коэффициента при сгущении морской воды (Валяшко, 1963).

1 — рассолы выщелачивания соленосных отложений; *2* — воды седиментационного генезиса.

Среди гидрохимических показателей, характеризующих хлоридно-кальциевые рассолы седиментационного генезиса, следует назвать кислую реакцию среды (pH 4—5), высокие содержания брома, достигающие 6—7 г/л, калия — 10, стронция — 2—3, бора — 2—3 и лития — 0,5—1 г/л. Поскольку хлоридно-кальциевые рассолы нередко контактируют в недрах с газонефтяными месторождениями, в них отмечены самые высокие концентрации йода, превышающие 100 мг/л, и аммония, составляющие $>$ 500 мг/л. Полагают, что бром, стронций, бор и калий накапливаются в результате испарительной концентрации морской воды бассейнов седиментации. Большие содержания лития связывают с вытеснением его в раствор при вхождении калия в решетку гидрослюд и других глинистых минералов. Присутствие йода и аммония объясняют процессами разрушения органического вещества нефтей.

Хлоридно-кальциевые воды седиментационного генезиса отличаются резко восстановительными условиями среды. Их сопровождают преимущественно метановые или метаново-азотные газы, в ряде случаев отмечены значительные концентрации H_2S. Микроорганизмы или отсутствуют, или весьма ограничены в видовом

* Кривая построена М. Г. Валяшко на основании обработки данных по содержанию брома в ряде рассольных озер побережья Черного моря и опытов сгущения морской воды. В реальных водоемах всегда наблюдаются отдельные отклонения от средних величин, показанные пунктиром.

отношении и представлены только анаэробными формами. Гелий-аргоновый коэффициент обычно превышает единицу.

Воды хлоридно-магниевого подтипа сульфатного типа среди подземных вод седиментационного генезиса встречаются редко, и условия их формирования изучены слабо. Они известны главным образом в толщах соленосных отложений Предкарпатья и Предуральского прогиба (Стебникское, Соль-Илецкое и другие месторождения калийных солей), представляют высококонцентрированные рассолы, заключенные непосредственно в солях. Е. В. Посохов предполагает, что это маточные рассолы морского генезиса, сконцентрированные до стадии кристаллизации калийных солей и «захороненные» в бассейне седиментации. Обогащение их магнием произошло вследствие перехода NaCl в твердую фазу. Состав их может быть охарактеризован следующими формулами (минерализация дана в граммах на 1 кг):

$$M_{316}\frac{Cl_{90}SO^4_{10}}{Mg_{86}Na_9K_5}; \quad M_{286}\frac{Cl_{100}}{Mg_{52}Na_{37}Ca_6K_5}.$$

Высококонцентрированные хлоридно-магниевые рассолы вскрыты также глубокими скважинами в районе отдельных соляных куполов Прикаспийской низменности, где возникновение их, возможно, является результатом растворения бишофита ($MgCl_2 \times \times 6H_2O$).

Характеризуя воды седиментационного генезиса в целом, следует отметить, что они, залегая на сравнительно больших глубинах, наименее динамичны среди подземных вод. Как правило, им присуще отсутствие прямой связи химического состава с особенностями водовмещающих пород. Большое значение в преобразовании этих вод имеют, по-видимому, процессы диффузии, протекающие весьма медленно (в аспекте геологического времени). В практическом отношении они играют важную роль, так как являются «носителями» ряда ценных для человека химических элементов и их соединений: брома, бора, йода, калия, лития, хлоридов кальция и пр. Многие из этих элементов добываются из рассолов.

Ювенильные воды. Термин «ювенильные воды» был предложен в 1902 г. Э. Зюссом для наименования вод, которые поднимаются из глубоких недр Земли в результате вулканической деятельности и впервые попадают на поверхность. Исследования показали, однако, что в чистом виде даже в районах интенсивного современного вулканизма такие воды отсутствуют. В этих районах наряду с эндогенными (глубинными) компонентами в формировании подземных вод в той или иной степени всегда участвуют вещество горных пород и воды инфильтрационно-атмосферного или седиментационного генезиса.

В настоящее время под ювенильными понимают подземные воды, развитые в области современной тектоно-магматической

активности. В пределах территории СССР они изучены на Камчатке и Курильских островах, где широко распространены действующие вулканы. В. В. Ивановым, С. И. Набоко, Л. А. Башариной и др. показаны особенности этих вод, дана их классификация и расшифрованы условия формирования. Среди них различают две генетические группы: воды областей активного вулканизма и магматогенные воды разломных зон.

Гидрохимические особенности вод областей активного вулканизма тесно связаны со стадийностью газовыделения из вулканического очага. Установлены три стадии, сменяющиеся во времени: хлоридная, сульфатная и углекислая. На всех стадиях в вулканических газах по содержанию преобладает CO_2, но на первой стадии характерно присутствие значительных количеств HCl, на второй — H_2S. По существу только две первые стадии связаны непосредственно с активным вулканизмом. Третья стадия (когда выделяется преимущественно CO_2) в вулканических областях отвечает «потухшему» вулкану или (при активной его деятельности) районам, несколько удаленным от вулкана. Вследствие того, что аналогичные условия создаются в областях, где нет проявлений вулканизма и где формирующийся в больших количествах CO_2 имеет термокаталитическое происхождение, подземные воды, генетически связанные с углекислой стадией газовыделения, отличаются специфическими чертами и рассматриваются при описании подземных вод смешанного генезиса.

На хлоридной и сульфатной стадиях газовыделения вулкана образуются следующие типы подземных вод (Воробьев, Голубовский, 1966):

1. Хлоридно-водородные углекислые термы поверхностного формирования. Они отвечают хлоридной стадии, когда состав газов вулканов представлен H_2O, HCl, HF, SO_2, SO_3, H_2S, COS, CO_2, H_2, CO и N_2 и др. Приурочены к кратерам действующих вулканов и располагаются в непосредственной близости от свежих лавовых потоков. Химический состав их образуется за счет растворения в приповерхностных условиях (в водах преимущественно атмосферно-инфильтрационного генезиса) вулканических эманаций. Так как вода находится в состоянии кипения, она интенсивно испаряется, благодаря чему увеличивается минерализация.

В качестве примера можно привести воду кратера вулкана Эбеко (Курильские острова), имеющую следующий состав:

$$M_{66,8}\,\frac{Cl_{99}SO_1^4}{H_{98}(Fe+Al)_2},$$

pH воды 1,7, $t = 100°$ С, количество растворенных HBO_2 — 2,1 г/л, H_2SiO_3 — 207,5, F — 79, Br — 50 мг/л и т. д. Такой состав свидетельствует о том, что вулканические газы привносят в раствор преимущественно галогениды (HCl), вследствие чего

«вода» представляет собой довольно крепкую соляную кислоту; с воздействием ее на горные породы (силикаты), по-видимому, связано относительно высокое содержание железа и алюминия. Бор, фтор, бром, кремнекислота и др., присутствующие в значительных количествах, имеют глубинное происхождение.

2. Сульфатные углекисло-сероводородные термы поверхностного формирования. Они также располагаются в кратерах активно действующих вулканов, но отвечают стадии деятельности вулкана, когда главными газами наряду с преобладающим CO_2 являются сероводород и другие сернистые газы. Эти газы, растворяясь в воде в приповерхностных условиях, обычно нацело окисляются до серной кислоты, иногда часть их присутствует в виде растворенного сероводорода.

Примером может служить вода кратера вулкана Головнина (Курильские острова), состав которой выражается следующей формулой:

$$M_{6,7}\frac{(SO_4+HSO_4)_{95}Cl_5}{H_{40}Al_{34}Fe_{10}Ca_9Mg_5},$$

pH воды 1,5, $t = 96°$ С, количество растворенных H_2S — 163,9 мг/л, HBO_2 — 52,3, H_2SiO_3 — 476, F — 0,8, Br — 3 мг/л и т. д. Это, таким образом, тоже кислые воды, но минерализованные преимущественно за счет серной кислоты. В связи с их сильнокислой реакцией они богаты алюминием и железом, являющимися главными катионами их состава. Обращают внимание более низкая минерализация рассматриваемых вод по сравнению с хлоридно-водородными и невысокие содержания бора, фтора и брома.

Необходимо отметить, что известны воды, переходные по составу между хлоридно-водородными и сульфатными. Так, на Курильских островах обнаружены источники, состав воды которых характеризуется следующей формулой:

$$M_{26,1}\frac{Cl_{68}SO^4_{32}}{H_{80}Al_{16}Fe_2Ca_1K_1Na_1}.$$

Из формулы видно, что хлористо-водородная и серная кислоты присутствуют примерно в равных количествах, а минерализация оказывается промежуточной между водами «чистого» хлоридного и «чистого» сульфатного составов.

3. Хлоридно-сульфатные термы глубинного формирования. Они приурочены к склонам действующих вулканов или их подножиям и связаны обычно с вулканогенными отложениями. Генезис их объясняют особенностями геологического строения вулканических массивов. Подземные воды, циркулирующие в недрах вулкана, растворяют какую-то часть газовых эманаций, состоящую из сернистых газов и хлористого водорода. Удаляясь от магматического очага в сторону разгрузки водоносного горизонта, подземные воды вступают во взаимодействие с окружающими горными породами, благодаря чему снижается величина их pH, они теряют

алюминий и железо и обогащаются Ca, Mg, Na и др. В результате возникают кислые или слабокислые воды, состав которых можно показать на примере источника вулкана Баранского (Курильские острова)

$$M_{5,4}\,\frac{SO_{87}^{4}Cl_{13}}{Ca_{85}Mg_{14}K_{1}},$$

pH 3,5, содержание HBO_2 — 2 г/л, H_2SiO_3 — 441 мг/л.

Таким образом, воды областей активного вулканизма имеют различный химический состав. Общим для них являются кислая и сильнокислая реакция, присутствие среди анионов хлора и сульфатов и четко выраженная зависимость преобладающих катионов от величины pH: в сильнокислой среде главные катионы представлены водородом, алюминием и железом, по мере возрастания pH они сменяются «обычными» катионами — Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} и K^{+}. Как указывает С. И. Набоко, генезис термальных вод областей активного вулканизма не вызывает сомнения, поскольку формирование их доступно прямому наблюдению: они образуются при извержении и остывании магм конкретных вулканов и всегда «загрязнены» атмосферно-инфильтрационными водами и продуктами взаимодействия порода — вода. Отмечается высокое содержание в этих водах, помимо бора, кремнекислоты и др., халькофильных элементов — Cu, Zn, Pb, Ag и пр.

Магматогенные воды разломных зон областей современной тектонической активности, по С. И. Набоко, представляют собой растворенный в подземных водах конденсат эндогенного (глубинного) флюида. Для Камчатки установлено семь разновидностей термальных вод разломных зон, относящихся к единому генетическому типу с различной долей эндогенной составляющей. Основными являются перегретые воды хлоридно-натриевого состава (содержащие до 95—98 экв. % NaCl) с минерализацией не более 2—5 г/л. В газах преобладают азот и углекислота, присутствуют сероводород, водород и углеводородные газы. Характерны высокие концентрации Si, B, K, Li, Cs, Rb, As, Sb и др. Это наименее измененные воды, полнее всего отражающие, как полагает С. И. Набоко, особенности глубинного флюида.

Примером хлоридно-натриевых терм могут служить воды источников Вайракей (Новая Зеландия) и Паужетка (Камчатка). Первые имеют формулу

$$M_{3,9}\,\frac{Cl_{97}SO_{1}^{4}HCO_{1}^{3}}{Na_{90}K_{7}Ca_{2}Mg_{1}},$$

температура их $\geqslant$100° С, pH 8,6, содержание F^{-} — 6 мг/л, H_2SiO_3 — 502, HBO_2 — 106, Li^{+} — 12,2 мг/л.

Паужетские термы характеризуются более низкой минерализацией, формула их —

$$M_{3,0}\,\frac{Cl_{94}SO_{3}^{4}HCO_{2}^{3}}{Na_{90}Ca_{6}K_{4}},$$

температура воды >100° С, pH 8,2, концентрация F^- — 0,9 мг/л, H_2SiO_3 — 204 мг/л.

При движении перегретых вод к поверхности Земли они вскипают и дегазируются с последующей конденсацией отделившегося пара. Одновременно они разбавляются водами инфильтрационно-атмосферного генезиса, взаимодействуют с породами и пр. В результате и возникают разновидности рассматриваемого генетического типа вод: горячие (с температурой ~70° С) хлоридно-натриевые воды повышенной минерализации и с большим содержанием CO_2; горячие и теплые сульфатно-гидрокарбонатно-кальциево-натриевые воды с преобладанием азота в газах; аммонийно-гидрокарбонатные и аммонийно-сульфатные воды низкой минерализации и т. д.

В качестве компонентов-индикаторов, свидетельствующих о глубинном генезисе термальных вод областей активного вулканизма и разломных зон, служат бор, а также Li, Rb и Cs (т. е. редкие щелочи). Отмечается высокое значение бор-хлорного коэффициента, на два и более математических порядка превышающее величину его в подземных водах других генетических типов и океанической воде. Характерна стабильность значений этого коэффициента в термальных водах различных регионов земного шара.

В перегретых хлоридно-натриевых водах разломных зон выявлены повышенные концентрации редких щелочей. Соотношение их определяется неравенством Li ▷ Rb ▷ Cs и примерно составляет 100 : 10 : 10. При движении перегретых хлоридно-натриевых вод к поверхности и конденсации отделяющегося пара редкие щелочи из термальных вод переходят в горные породы. В кислых водах областей активного вулканизма соотношение щелочей иное (Cs ▷ Li ▷ Rb) по сравнению с перегретыми хлоридно-натриевыми водами, поскольку щелочи извлекаются кислыми водами из пород по-разному в зависимости от степени растворимости образуемых ими соединений.

Характеризуя воды ювенильного происхождения в целом, необходимо подчеркнуть, что они отличаются весьма сложным и разнообразным составом, поскольку формирование их связано с эндогенными и экзогенными факторами: участием глубинных флюидов, большого количества агрессивных газов (CO_2, H_2S и др.) и высоких температур, с одной стороны, подземных вод инфильтрационно-атмосферного генезиса и водовмещающих пород — с другой. Практическое значение их очень велико, так как они являются «носителями» тепла Земли и находят широкое применение в народном хозяйстве; содержание бальнеологически ценных компонентов позволяет использовать их в качестве лечебных минеральных вод; обогащенность рядом элементов рудообразующих минералов дает возможность считать химический состав этих вод поисковым критерием месторождений рудных полезных ископаемых.

Следует учесть, что некоторые ученые не ограничивают область развития ювенильных вод районами современной тектоно-магматической активности. Так, В. Ф. Дерпгольц, Е. С. Гавриленко, В. А. Кротова и др. полагают, что основная масса хлоридных вод («гидрохлоросфера», в терминологии В. Ф. Дерпгольца) осадочной толщи земной коры имеет глубинное происхождение. Связь распространения хлоридных рассолов с соленосными отложениями трактуется ими как результат глубинного образования и солей, и рассолов, а не как следствие возникновения солей в бассейнах седиментации в процессе сгущения морской воды.

В. А. Кротова указывает, что в соответствии со взглядами геологов-нефтяников намечаются два основных пути глубинного формирования солей: 1) высокоминерализованные насыщенные галоидами горячие глубинные рассолы и продукты вулкано-магматических эманаций разгружаются по зонам разломов в дно седиментационных бассейнов, где предельно насыщенные воды, охлаждаясь, осаждают соли; 2) предельно насыщенные галоидные глубинные воды и вулканогенно-магматические эксгаляции, проникая по зонам разломов или вулканических каналов через толщу осадочных пород, взаимодействуя с ними, вызывают их полное или частичное замещение.

В пользу этих гипотез, по В. А. Кротовой, свидетельствуют следующие факты: а) вскрытие в кристаллических породах фундамента на Кольском полуострове на глубине 7260 м хлоридно-кальциевых высокоминерализованных рассолов; б) наличие в рифтовой зоне Красного моря крепких рассолов (до 400 г/л), в которых концентрация железа, свинца, меди, серебра и золота более чем в 50 тыс. раз превышает их концентрацию в морской воде; в) приуроченность солей и рассолов, в том числе рудоносных, к участкам подвижных зон земной коры, нередко к прогибам вблизи горно-складчатых сооружений; г) связь рассолов высокой минерализации с проявлениями магматизма, что особенно хорошо выражено в Ангаро-Ленском артезианском бассейне, где пластовые интрузии траппов известны в соленосной кембрийской толще; д) весьма высокая концентрация жидких включений в минералах изверженных и метаморфических пород, достигающая 37 вес.%, и преобладание в составе включений хлорида натрия, а в ряде случаев и хлорида кальция.

Перечисленные факты не укладываются в рамки гипотезы седиментационно-диагенетического формирования хлоридно-кальциевых рассолов. Однако ее сторонники выдвигают ряд серьезных возражений против ювенильности рассолов, отмечая, что: а) жидкие включения минералов обладают более низкой минерализацией, чем рассолы платформенных областей; б) рассолы находятся в толще осадочных пород, но почему-то отсутствуют в глубоководных океанических впадинах и не пропитывают океанических илов, где процессы перемещения флюидов мантии должны были бы происходить более интенсивно, чем на платформах; в) среди гео-

сфер нашей планеты отсутствует сплошная рудная сфера, что свидетельствует об ограниченности магматических и гидротермальных процессов на платформах, и т. д.

Таким образом, сложная проблема генезиса хлоридно-кальциевых рассолов остается и по сей день дискуссионной; ее решение, по-видимому, возможно лишь на основе учета большой суммы факторов, в том числе и эндогенных.

Воды смешанного генезиса. К этой группе относятся воды разного химического типа и состава, образующиеся при смешении вод инфильтрационно-атмосферного, седиментационного и ювенильного генезиса. Рассмотрим наиболее интересных их представителей.

Широко распространены воды, в которых ювенильным (глубинным) компонентом является CO_2, возникающий или в результате интрузивного и регионального метаморфизма, или на стадии «потухшего» вулкана. За счет воздействия CO_2 на вмещающие породы обычно формируются углекислые воды карбонатного типа. Они известны среди трещинно-жильных вод горных областей (на Кавказе, в Крыму, Карпатах, Тянь-Шане, Памире, Забайкалье и т. д.), а также в ряде артезианских бассейнов (Западно-Сибирская артезианская область, Северо-Сахалинский бассейн, Керченско-Таманская система малых артезианских бассейнов, малые артезианские бассейны Карпат, Кавказа и др.).

По гидрохимическим показателям воды отличаются широким диапазоном изменения минерализации — от 0,5—1 до 50—60 г/л. По химическому составу они разнообразны, наиболее часто принадлежат к щелочно-соляным или соляно-щелочным водам, характеризуясь разными сочетаниями гидрокарбонатного, хлоридного и натриевого ионов. Углекислый газ содержится в большом количестве: в растворе — до 2,5—4,5 г/л, в спонтанных газах — до 100%, т. е. газ может быть нацело углекислым, иногда углекисло-азотным. По температурным условиям воды холодные, теплые и горячие; иногда температура достигает 100° С. В горячих водах типична высокая концентрация кремнекислоты, составляющая сотни миллиграммов на 1 л. Нередко в водах присутствует много фтора (до 10—20 мг/л), а pH воды >9—9,5.

Примером могут служить воды Кавказских минеральных источников (типа «Боржоми», «Ессентуки № 17» и «Арзни»):

$$M_{6,4}\,\frac{HCO^3_{85}Cl_{15}}{(Na+K)_{88}Ca_7}, \quad M_{12,9}\,\frac{HCO^3_{60}Cl_{40}}{(Na+K)_{94}Mg_5}, \quad M_{11,3}\,\frac{Cl_{68}HCO^3_{24}}{(Na+K)_{75}Mg_{15}};$$

углекислые минеральные воды Центральных Карпат (район источников Пасека):

$$M_{2,5}\,\frac{HCO^3_{94}Cl_5}{(Na+K)_{47}Ca_{33}Fe_{11}Mg_9}, \quad M_{22}\,\frac{HCO^3_{82}Cl_{17}}{(Na+K)_{96}};$$

воды минеральных источников Памира (Гармчашма, Лянгар и др.):

$$M_{3,4}\,\frac{HCO^3_{64}Cl_{26}SO^4_{10}}{Na_{75}Ca_{18}Mg_7}.$$

Большой интерес представляют углекислые воды карбонатного типа о-ва Сахалин, в пределах которого, по данным О. В. Равдоникас, минерализация вод достигает 60 г/л, а содержание CO_2— 4,5 г/л. Миграционные кривые (рис. 73) свидетельствуют о том,

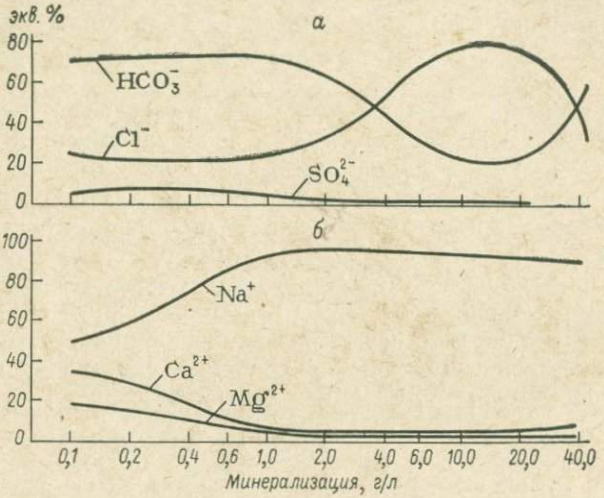


Рис. 73. Миграционные кривые макрокомпонентов углекислых подземных вод карбонатного типа (Северо-Сахалинский артезианский бассейн).

Содержание: а — анионов; *б* — катионов.

что это главным образом соляно-щелочные воды; в ряде случаев при самой высокой минерализации на первом месте оказывается гидрокарбонатный ион

$$M_{58}\,\frac{HCO^3_{90}Cl_{10}}{Na_{100}}.$$

Также очень высокую минерализацию (до 32 г/л) и преимущественно соляно-щелочной состав имеют углекислые воды карбонатного типа, формирующиеся в осадочной толще Керченско-Таманской системы малых артезианских бассейнов, приуроченных к тектонически активной складчатой зоне и характеризующихся развитием грязевого вулканизма. По И. А. Лагуновой, в водах установлены высокие содержания бора, редких щелочей, повышенные ртути и других компонентов, имеющих (подобно CO_2) глубинное происхождение.

Генезис углекислых вод карбонатного типа тесно связан с содержанием в них CO_2, резко увеличивающего растворяющую способность воды по отношению к карбонатным породам (а также

к карбонатному цементу пород) и способность воды разрушать полевошпатовые минералы. В присутствии большого количества углекислого газа карбонатное равновесие устанавливается при высоком содержании гидрокарбонатного иона в подземных водах.

Содообразование, являющееся результатом катионного обмена, осуществляется по реакции

$$Ca(HCO_3)_2 + 2Na\ (погл.) \rightleftarrows Ca\ (погл.) + 2NaHCO_3.$$

Уход из раствора кальция в поглощенное состояние приводит к дальнейшему растворению карбонатных пород новыми порциями CO_2, что вызывает новый катионный обмен и т. д. В результате нарастает количество соды. Лимитируется этот процесс емкостью поглощения пород и содержанием в них адсорбированного натрия. В осадочных породах морского генезиса при значительной роли в разрезе глинистого материала, содержащего поглощенный натрий, количество формирующейся таким путем соды может быть существенным.

Однако, как показали исследования И. Н. Тугуши, самая высокая минерализация воды, которая была получена им в эксперименте за счет катионного обмена, не превышала 15 г/л. Поэтому, очевидно, следует полагать, что высокоминерализованные (до 50—60 г/л) углекислые воды карбонатного типа образуются не при десорбции натрия из пород, а преимущественно путем разложения под влиянием CO_2 K—Na-полевых шпатов, играющих большую роль в составе самых различных пород, как изверженных и метаморфических, так и осадочных.

Хлориды натрия, присутствующие в рассматриваемых водах иногда в повышенных концентрациях, имеют различное происхождение. В малых количествах в водах изверженных и метаморфических пород они, по-видимому, поступают из жидких включений минералов. В осадочных толщах они или выщелачиваются водами инфильтрационно-атмосферного генезиса из поровых растворов глинистых отложений, или же могут быть составной частью подземных вод седиментационного генезиса, подмешивающихся к углекислым водам карбонатного типа.

Среди подземных вод смешанного генезиса интерес представляют воды *хлоридно-кальциевого типа*, приуроченные в ряде районов к самым верхним частям гидрогеологического разреза, т. е. формирующиеся в условиях верхнего гидродинамического этажа. Довольно широко они развиты в Северном Прикаспии, а также известны на территории Балтийского и Украинского щитов, в Казахстане и др.

В Северном Прикаспии (Самарина, 1963), в восточных его районах, распространены грунтовые воды хлоридно-кальциевого типа с минерализацией от 50 до 75 г/л. Формулы их химического состава:

$$M_{52}\frac{Cl_{88}SO^4_{12}}{Na_{82}Ca_{14}Mg_4}, \quad M_{61}\frac{Cl_{86}SO^4_{14}}{Na_{66}Mg_{18}Ca_{16}}$$

— свидетельствуют о том, что содержание хлоридов кальция в них не превышает обычно 5—10 экв. %. Поскольку грунтовые воды в Прикаспии подвержены интенсивному испарению, возможно, что образование хлоридов кальция здесь связано с реакциями обменной адсорбции, когда натрий подземных вод вытесняет в раствор поглощенный породами кальций. Не исключено, однако, что в данном районе имеет место подток к грунтовым водам высокоминерализованных глубоких вод хлоридно-кальциевого типа, залегающих в недрах Прикаспийского артезианского бассейна и частично разгружающихся через тектонически ослабленные зоны соляных куполов; последние весьма характерны для восточных районов Прикаспийской низменности.

Очень интересны хлоридно-кальциевые воды, выявленные на территории кристаллических щитов. Это обычно грунтовые воды, связанные как с корами выветривания кристаллических пород, так и с покрывающими их четвертичными отложениями. Воды пресные и ультрапресные, формулы их химического состава:

$$M_{0,1}\frac{Cl_{86}HCO^3_{10}SO^4_4}{Ca_{55}Na_{25}Mg_{20}}$$ (Балтийский щит),

$$M_{0,4}\frac{Cl_{59}SO^4_{25}HCO^3_{16}}{Na_{57}Ca_{25}Mg_{17}}$$ (Украинский щит)

— показывают, что они или являются «существенно» хлоридно-кальциевыми и содержат $CaCl_2$ до 30—40 экв.%, или по первым преобладающим компонентам относятся к хлоридно-натриевым. Условия формирования вод изучены слабо. Так как большей частью они установлены в зонах разломов, можно предполагать влияние на их образование глубинных флюидов.

Помимо рассмотренных воды смешанного генезиса представлены и другими разновидностями. Расшифровка формирования смешанных вод обычно сложна и в каждом конкретном случае должна опираться на большое число факторов.

§ 2. Зональность подземных вод

Подземные воды из-за особенностей залегания и условий динамики подчинены закону зональности.

Горизонтальная зональность. Она выражена у подземных вод, циркулирующих выше вреза гидрографической сети, т. е. занимающих самую верхнюю часть верхнего гидродинамического этажа. Эти воды испытывают интенсивное воздействие физико-географических факторов и являются важным элементом географического ландшафта. Изменение их химического состава закономерно связано с особенностями климата и рельефа. В общем случае с уменьшением увлажненности климата и ухудшением условий дренированности увеличивается минерализация воды и гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными и хлоридными.

В пределах равнинных областей территории СССР горизонтальная зональность грунтовых вод прослеживается

с севера на юг. Она отражена на серии мелкомасштабных карт, составленных рядом исследователей. Еще в 1914 г. П. В. Отоцкий отметил, что по мере движения на юг грунтовые воды углубляются и минерализуются. Затем вопросам зональности посвятили труды В. С. Ильин, К. И. Лисицин, Б. Л. Личков, О. К. Ланге, И. В. Гармонов, И. К. Зайцев, М. П. Распопов и др.

Наиболее существенно по ряду гидрохимических показателей отличаются грунтовые воды гумидных и аридных областей. Водам промежуточной зоны присущи переходные черты.

В гумидной области Европейской территории СССР грунтовые воды приурочены к ледниковым (моренным и флювиогляциальным) и аллювиальным четвертичным отложениям, карбонатным породам и коре выветривания докембрийских пород Балтийского щита. Они имеют различную глубину залегания (от 0 до 10—15 м), характеризуются или сплошным, или спорадическим развитием и обладают очень разной обильностью (дебиты водопунктов колеблются от 0,1 до 10 л/с и более). Однако по основным гидрохимическим показателям воды аналогичны. Это преимущественно ультрапресные и пресные воды с минерализацией, большей частью не превышающей 0,5 г/л. По первым преобладающим анионам они в зависимости от минерализации кремнекисло-гидрокарбонатные или гидрокарбонатно-кремнекислые. Состав преобладающих катионов зависит от водовмещающих пород: с корами выветривания кристаллических пород и нередко с флювиогляциальными отложениями связаны натриевые или магниевые воды, к карбонатным толщам и морене приурочены воды, в которых главную роль играет кальций.

Отмеченные особенности объясняются условиями формирования грунтовых вод гумидной зоны. В водном балансе их основное значение имеют приток воды за счет обильных атмосферных осадков и отток, обязанный сравнительно хорошей естественной дренированности вод; испарение с зеркала вод выражается малыми величинами. Вследствие этого осуществляется непрерывный, весьма интенсивный и быстрый процесс освобождения пород от легко воднорастворимых солей, благодаря чему главную роль при формировании химического состава вод (взаимодействии порода — вода) играют плохо растворимые карбонатные соли и силикаты. По катионному составу воды оказываются различными в связи с тем, что исходными минералами в одном случае служат преимущественно полевошпатовые компоненты пород, в другом — карбонаты.

Влияние высокой увлажненности определяет большое содержание в грунтовых водах гумидной зоны гуминовых веществ. Избыточное увлажнение обусловливает широкое распространение болот, образующихся как за счет переувлажнения, создающегося в понижениях рельефа на водонепроницаемой основе в результате выпадения обильных атмосферных осадков (верховые болота),

так и вследствие разгрузки залегающих близко к поверхности Земли грунтовых вод (низинные болота). С болот и заболоченных почв, а также при распаде органических веществ преимущественно растительного происхождения получают грунтовые воды органические соединения, среди которых основное место занимает «водный гумус». Гуминовые соединения придают воде цветность, т. е. сообщают бурую окраску, характерную и для речных и озерных вод зоны избыточного увлажнения; снижают pH воды обычно до 5—5,5; приводят к обогащению различными компонентами (Fe, Cu, Zn и пр.), более или менее легко мигрирующими в слабокислых средах и способными давать с гуминовыми кислотами органо-минеральные комплексы (хелаты).

Таким образом, грунтовые воды гумидной области имеют ярко выраженные специфические черты: низкую минерализацию, гидрокарбонатно-кремнекислый состав, цветность — и благоприятны для миграции многих микроэлементов. Необходимо отметить, что в ряде случаев формируются аномальные на общем фоне воды. Так, в районах морских побережий грунтовые воды с очень низкой минерализацией (часто $<0{,}1$ г/л) содержат довольно высокие относительные количества хлора и являются хлоридными по преобладающим анионам. Это объясняется привносом хлоридов с атмосферными осадками (см. гл. IX, § 1). В отдельных случаях, также при очень низкой минерализации, грунтовые воды оказываются сульфатными, поскольку формируются в зонах окисления сульфидных руд (например, на Кольском полуострове), где накопление сульфатных ионов связано с образованием вторичного гипса.

В аридной области грунтовые воды приурочены к различным породам. В пределах равнинной территории европейской части СССР и Средней Азии наиболее широко распространены грунтовые воды морских четвертичных отложений (Прикаспийская низменность), лёссовых пород (Причерноморье) и аллювиальных отложений древних и современных речных долин (Кызылкумы, Каракумы). По всем показателям: глубине залегания, обильности, величине минерализации и химическому составу — грунтовые воды характеризуются большой пестротой. Существенное влияние на них в целом оказывают особенности водного баланса: при скудном питании (из-за малого количества атмосферных осадков, выпадающих в аридной области) велико испарение, вследствие чего при формировании грунтовых вод огромное значение приобретают процессы концентрирования. В связи с этим воды имеют повышенную, местами высокую минерализацию и являются сульфатными и хлоридными, преимущественно натриевыми по преобладающим компонентам. В распределении вод различной минерализации и состава по площади большое значение принадлежит литологии, генезису водовмещающих пород и особенностям рельефа. Рассмотрим влияние перечисленных факторов на примере Прикаспийской низменности, в пределах которой развиты морские,

главным образом супесчано-суглинистые четвертичные породы, а на отдельных участках — аллювиальные песчаные и супесчаные отложения.

Суглинисто-супесчаная Прикаспийская равнина (лишь сравнительно недавно освободившаяся от неоднократно заливавшего ее Каспийского моря) имеет отчетливо выраженное ступенчатое строение. Ступени — морские террасы — спускаются к Каспийскому морю и характеризуются на фоне большой выровненности наличием отрицательных и положительных форм микрорельефа, которым принадлежит очень важная роль в гидрохимической дифференциации грунтовых вод. Особенно существенны отрицательные формы, и среди них — падины, балки, речные долины и соры.

Падины представляют собой понижения размером до сотен квадратных метров и глубиной вреза до 1 м. На окружающей их желто-бурой степи падины резко выделяются, так как покрыты ярко-зелеными влаголюбивыми травами. Почвогрунты в них обычно выщелочены и отличаются повышенной песчанистостью и трещиноватостью, что обусловливает довольно хорошую водопроницаемость пород в падинах и приводит к формированию под ними пресных грунтовых вод, которые широко используются для питьевого и технического водоснабжения. Соры — это более крупные понижения, чем падины; протяженность их составляет иногда несколько километров, а глубина вреза — 5—10 м. В отличие от падин они покрыты солелюбивой растительностью (различными солянками), а на поверхности их образуются солончаки.

Падины и соры играют резко неодинаковую гидрогеологическую роль, в связи с чем под ними формируются грунтовые воды, различающиеся по величине минерализации и химическому составу.

Через падины (а также балки и верховья речных долин) осуществляется питание грунтовых вод. Поэтому зеркало вод под ними располагается всегда выше, чем под соседними межпадинными пространствами, вследствие чего образуется отчетливо выраженный купол. В вертикальном разрезе и по площади наблюдается дифференциация вод: самые пресные воды (нередко с минерализацией до 1 г/л) накапливаются обычно под центральными, наиболее углубленными, частями падин. Минерализация нарастает (до 35 г/л и выше) к периферии падин и по вертикали разреза водного слоя с глубиной. В результате в плане и разрезе падины имеют вид гидрохимических «синклиналей», в мульдовых частях которых располагаются самые пресные грунтовые воды, постепенно с глубиной сменяющиеся все более минерализованными. Вслед за изменением минерализации меняются и составы грунтовых вод в соответствии с общим правилом ($HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow Cl^-$). Аналогичная дифференциация наблюдается и под руслами балок и речных долин (рис. 74).

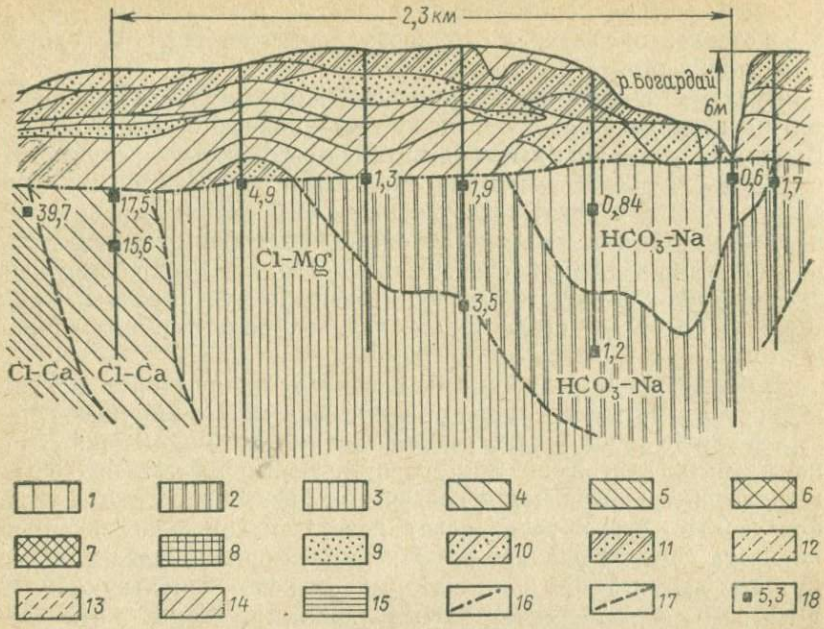


Рис. 74. Гидрохимическая зональность грунтовых вод под руслами речных долин (Северный Прикаспий).

Величина минерализации воды, г/кг: *1* — менее 1,0; *2* — 1—3; *3* — 3—10; *4* — 10—35; *5* — 35—50; *6* — 50—75; *7* — 75—100; *8* — более 100. *Литология пород* (показана только выше уровня грунтовых вод): *9* — песок; *10* — супесь легкая; *11* — супесь тяжелая; *12* — суглинок легкий; *13* — суглинок средний; *14* — суглинок тяжелый; *15* — глины; *16* — уровень грунтовых вод; *17* — границы распространения вод с различной величиной минерализации; *18* — глубина отбора пробы и минерализация воды. HCO_3—Na и др. — тип воды по классификации Курнакова — Валяшко.

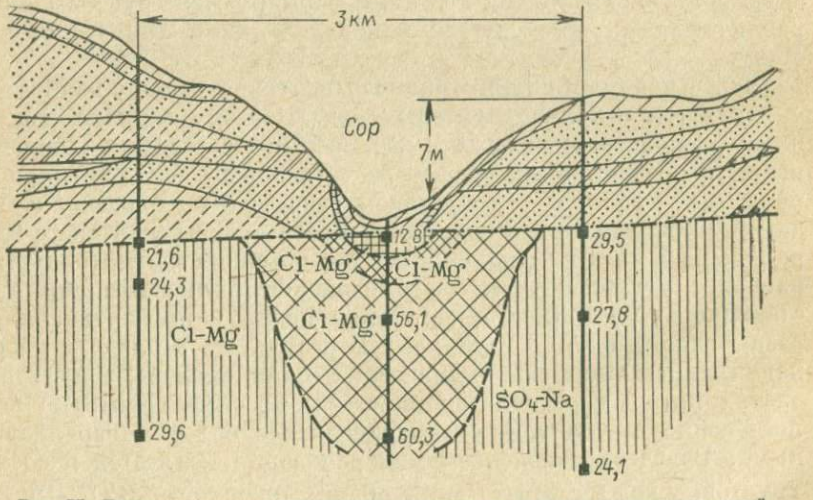


Рис. 75. Гидрохимическая зональность грунтовых вод под сорами (Северный Прикаспий).

Условные обозначения см. на рис. 74.

Соры представляют собой гидрохимические антиподы падин. Они занимают самое низкое гипсометрическое положение (имеют максимальный эрозионный врез) на территории суглинисто-супесчаной равнины. Вследствие этого соры служат местными базисами эрозии для грунтовых вод примыкающих к ним площадей и являются естественными испарительными чашами. Зеркало грунтовых вод образует около них ясно выраженную депрессию, направленную в сторону сора. Наиболее минерализованные, нередко рассольные грунтовые воды (содержащие >200 г/л растворенных солей) располагаются в верхней части водоносного горизонта, непосредственно под днищем сора (рис. 75). По вертикали вниз минерализация падает и часто на небольшой глубине от поверхности выравнивается с окружающими сор площадями (т. е. достигает 35 г/л и менее).

Таким образом, в пределах супесчано-суглинистой Прикаспийской равнины общий фон составляют соляные грунтовые воды, имеющие, по-видимому, седиментационный генезис, поскольку море сравнительно недавно оставило эту территорию. На отдельных участках равнины, где происходит питание грунтовых вод, идет процесс опреснения их и формируются линзы пресных вод. На других участках, являющихся местными дренами, осуществляется интенсивное испарение с зеркала вод и возникают рассолы. В результате грунтовые воды отличаются большой пестротой химического состава: на близком расстоянии как по площади, так и по разрезу водного слоя они изменяются от пресных до соляных и рассольных. На участках концентрирования солей весьма характерно распространение солончаков; они $Cl—SO_4—Na$ или $SO_4—Cl—Na$-состава.

Песчаные равнины в аридной области известны и на территории Прикаспийской низменности, и во многих районах Средней Азии. В Прикаспийской низменности генезис этих равнин связывают с аккумулятивной деятельностью рек, рассматривая пески как древний аллювий; современные речные потоки здесь отсутствуют.

В песках на больших площадях распространены преимущественно пресные и солоноватые грунтовые воды. Однако дифференциация вод по химическому составу вследствие различной гидрогеологической роли отдельных форм рельефа выражена и на песчаных равнинах. В Прикаспии характерными формами рельефа являются бугры и гряды песков, расположенные между ними долинообразные понижения — ашики и находящиеся в днищах ашиков соры. Под буграми и грядами, через которые происходит питание грунтовых вод, воды имеют минерализацию не более 1 г/л и $HCO_3—Ca—Na$-состав. В пределах ашиков минерализация возрастает до 3 г/л, а под сорами, которые служат местными базисами дренирования, образуются рассолы (рис. 76). Минерализация последних иногда достигает 100 г/л, они $CO_3(HCO_3)Cl—Na$ или $Cl—CO_3(HCO_3)—Na$-состава. Интенсивное испарение с зеркала

вод в сорах приводит к формированию солончаков. В отличие от супесчано-суглинистой равнины, где солончаки $Cl—SO_4—Na$-состава, здесь они содовые, так как их питают грунтовые воды песков, относящиеся к содовому типу.

Следовательно, в аридной области грунтовые воды характеризуются очень широким диапазоном изменения величины минерализации и могут быть самыми различными по составу в зависимости от особенностей водовмещающих пород и условий рельефа. Но во всех случаях аридность климата накладывает определенный

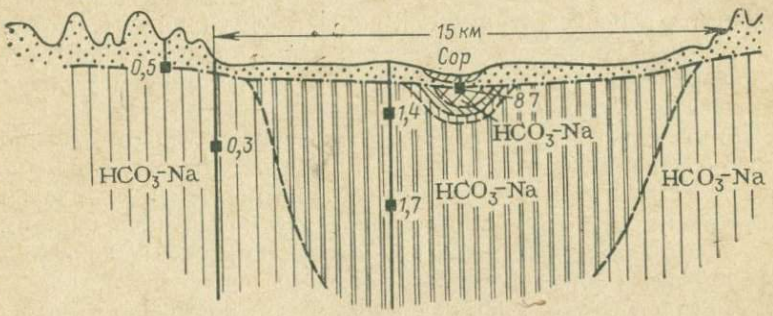


Рис. 76. Гидрохимическая зональность в пределах территории развития песков (Северный Прикаспий).
Условные обозначения см. на рис. 74.

отпечаток: на участках, где грунтовые воды находятся на небольшой глубине и имеют малые скорости горизонтального перемещения, интенсивное испарение с зеркала вод приводит к концентрированию их и образованию солончаков.

К гидрохимическим особенностям, типичным для грунтовых вод аридной области в целом, относятся сравнительно невысокое содержание органических соединений, благодаря чему эти воды бесцветны; величина pH их обычно составляет >7 (иногда достигает 9—9,5); микроэлементы (Fe, Cu, Zn, Pb и др.), мигрирующие в кислых средах, для них не характерны, тогда как Br, B, I, F и др., накапливающиеся при концентрировании растворов, нередко присутствуют в повышенных количествах.

Горизонтальная зональность грунтовых вод в горных районах изучена значительно хуже, чем на равнинах. Вследствие того, что увлажненность территории и интенсивность расчленения рельефа уменьшаются в горах по мере снижения их высоты, горизонтальная зональность грунтовых вод в горных районах имеет вид высотной зональности. Конкретные формы ее проявления неодинаковы для разных горных сооружений. Однако общая направленность процессов формирования химического состава грунтовых вод во всех горах характеризуется увеличением минерализации и изменением химического состава вод при переходе от высокогорных районов к низкогорным.

Схему зональности грунтовых вод можно показать на примере горных хребтов Тянь-Шаня и Памира. Здесь в условиях *высокогорного* рельефа (абс. отм. >4000 м) грунтовые воды приурочены к породам, самым разнообразным по литологии и возрасту (магматическим, метаморфическим и осадочным). Общим для них служит промытость от легко воднорастворимых солей. Главными при формировании химического состава вод являются процессы разрушения силикатов и карбонатных минералов. Интенсивность этих процессов зависит от содержания углекислоты в растворенных газах грунтовых (а также метеорных и почвенных) вод, определяющей карбонатное равновесие в водах. Из имеющихся данных следует, что карбонатное равновесие устанавливается при низком содержании углекислоты, что объясняется дефицитом углекислоты в почвенном воздухе. В свою очередь дефицит CO_2 связан, по-видимому, с почти полным отсутствием в воздушной и водной средах высокогорных районов микроорганизмов. В результате грунтовые воды имеют очень низкую минерализацию, обычно <0,5 г/л, чаще даже <0,1 г/л. По составу они HCO_3—Ca(Na).

В условиях *среднегорного* рельефа (абс. отм. от 2000 до 4000 м) грунтовые воды также приурочены к промытым от легко воднорастворимых солей осадочным, магматическим и метаморфическим породам, вследствие чего и здесь при формировании химического состава грунтовых вод главными являются процессы разрушения силикатов и карбонатных пород. Однако растворенные газы грунтовых вод в этих районах относительно богаты углекислотой, поскольку ее много в почвенном воздухе, где она образуется биохимическим путем (при участии микроорганизмов). Карбонатное равновесие устанавливается при сравнительно высоких содержаниях гидрокарбонатов кальция и магния. Воды приобретают повышенную минерализацию (0,3—0,5 и до 1 г/л). Растет роль сульфат-иона, который нередко присутствует в равных количествах с гидрокарбонатным или даже занимает первое место. Так как в породах нет первичного гипса, основным источником сульфат-ионов являются рассеянные в породах сульфиды. В связи с высоким содержанием растворенного кислорода в грунтовых водах и активностью микробиологических процессов, типичных для среднегорных районов, окисление сульфидов достигает, по-видимому, крупных масштабов.

Низкогорья (абс. отм. <2000 м) в пределах Тянь-Шаня на значительной территории характеризуются полупустынным климатом. Участвующие в их строении осадочные толщи хуже промыты от легко воднорастворимых солей, чем в районах со среднегорным и высокогорным рельефом. При взаимодействии порода — вода основная роль (наряду с карбонатами) принадлежит гипсу (нередко даже первичному). В соответствии с его растворимостью формируются воды еще более повышенной минерализации, чем в среднегорье (до 1, нередко до 3 г/л). По составу они SO_4—HCO_3—

Ca—Na или SO_4—Ca—Na. На отдельных участках процессы испарительной концентрации обусловливают повышение минерализации грунтовых вод до 3—5 г/л.

Таким образом, в конкретных условиях рассмотренных горных сооружений горизонтальная зональность грунтовых вод сводится к увеличению минерализации со снижением высоты от менее 0,1 до 3 г/л и более и к смене HCO_3—Ca(Na)-вод HCO_3—SO_4—Ca—Na, а затем SO_4—Ca—Na-водами.

Вертикальная зональность. Этот тип зональности подземных вод проявляется по разрезу земной коры и выражается в закономерном изменении гидродинамических, гидрохимических и гидротермических * параметров с углублением в земную кору.

Развитие представлений о вертикальной зональности в гидрогеологической науке началось с 30-х годов. Закон о вертикальной гидродинамической зональности сформулировал Б. Л. Личков (1933), разделивший подземные воды на две группы: воды горизонтов, находящихся выше местного базиса эрозии, и воды, находящиеся ниже этого базиса, — и давший четкую характеристику обеих групп.

Воды, расположенные выше базиса эрозии (верховодка и грунтовые воды), обладают легким обменом и взаимодействием с поверхностью Земли, для них типичны аэрация, значительные скорости передвижения, как правило, отсутствие напора, тесная связь залегания с рельефом, тесная зависимость от термических условий поверхности Земли и их колебаний.

Воды, находящиеся ниже базиса эрозии (нижняя часть грунтовых вод и напорные воды), отличаются затрудненностью обмена и взаимодействия с поверхностью Земли, отсутствием аэрации, неподвижностью или малыми скоростями, наличием напора, связью залегания с тектоникой и через тектонику с рельефом, независимостью от температуры поверхности Земли и ее колебаний.

В 30-е годы В. И. Вернадский также впервые выдвинул идею о вертикальной гидрохимической зональности подземных вод, изложенную в его фундаментальном труде, посвященном истории природных вод. В. И. Вернадский отмечал, что общая закономерность изменения химического состава пластовых вод стратисферы заключается в быстром росте минерализации вод с глубиной — от пресных к соленым и от соленых к рассольным. Одновременно гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными, сульфатные — хлоридными; кальций заменяется с глубиной натрием, а на больших глубинах кальций вновь начинает играть первостепенную роль.

В 40-е и 50-е годы появилось большое число работ, подтвердивших идеи Б. Л. Личкова и В. И. Вернадского. Исследованиями Ф. А. Макаренко, Г. А. Максимовича, Н. К. Игнатовича,

---

* Гидротермическая зональность в данной книге не рассматривается.

В. А. Сулина, К. И. Макова, К. В. Филатова, А. И. Силина-Бекчурина, Н. И. Толстихина, М. И. Врублевского, И. К. Зайцева и многих других была показана вертикальная зональность подземных вод на примере ряда конкретных регионов СССР и составлены обобщающие схемы, отражающие эту зональность. В качестве примера в табл. 41 и 42 приведены схемы Ф. А. Макаренко и Н. К. Игнатовича, получившие наибольшее признание среди гидрогеологов.

Обращает внимание, что Ф. А. Макаренко и Н. К. Игнатович (а также многие другие ученые) выделяют в разрезе земной коры три вертикальные гидродинамические зоны (а не две, как у Б. Л. Личкова). Границы между зонами в большинстве случаев условны. Ф. А. Макаренко полагает, что верхняя зона (активного стока) ограничивается снизу линией местного эрозионного вреза рек, а нижняя зона (относительного «застоя») ограничивается сверху региональным эрозионным врезом. По К. В. Филатову, который, следуя за Б. Л. Личковым, устанавливает две зоны, рубежом служит «линия наинизшего эрозионного вреза» изучаемого региона.

В рассматриваемый период (40-е и начало 50-х годов) весьма типичным было представление о почти точном совпадении гидродинамических и гидрохимических зон: с углублением в земную кору в общем случае динамика вод замедляется и нарастает их минерализация, вслед за которой изменяется химический состав воды. Поскольку границы между гидродинамическими зонами устанавливать значительно сложнее, чем между гидрохимическими, считалось возможным «отбивать» гидродинамические зоны по гидрохимическим параметрам.

Однако обильный гидрогеологический материал, накопленный к концу 50-х годов по ряду артезианских бассейнов и горно-складчатых областей, показал, что далеко не всегда имеет место совпадение гидродинамических и гидрохимических зон, поскольку последние зависят не только от активности водообмена. Неправомерность отождествления гидродинамических и гидрохимических зон была доказана в ряде публикаций Н. И. Толстихина, а также нашла отражение на составленной коллективом исследователей под руководством Н. И. Толстихина и И. К. Зайцева мелкомасштабной гидрохимической карте территории СССР. Они дали четкое определение гидрохимической зоне и ввели еще одно важное понятие — гидрохимический пояс.

Под гидрохимической зоной понимается часть гидрогеологической структуры, в которой принятый за основу выделения зон гидрохимический показатель или их совокупность изменяется в сравнительно узких пределах. В качестве главного показателя взята величина минерализации воды, как известно, в первом приближении дающая общее представление о составе воды по преобладающим компонентам. Различаются следующие гидрохимические зоны:

Таблица 41

Схема зональности подземных вод (по Ф. А. Макаренко)

Гидродинамическая зона (или зона стока)	Характеристика зоны		
	гидродинамическая	гидрохимическая	геохимическая
Активного стока	Воды нисходящие, направлены к эрозионным врезам, тесно связаны с атмосферой, режим непостоянный	Минерализация низкая (исключая аридные области), воды преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые	Резко выраженная окислительная обстановка
Замедленного стока	Питание обеспечено из верхней зоны, разгрузка затруднена, режим более стабильный, чем в верхней зоне	Минерализация повышенная, воды нередко сульфатные или даже сульфатно-хлоридные кальциевые	Мозаично распределены участки с окислительной и восстановительной обстановками
Относительно «застойных» вод	«Застой» понимается по отношению к верхним зонам, движение медленное, питание и разгрузка весьма затруднены, режим стабильный	Минерализация высокая, воды хлоридно-натриевые, нередко хлоридно-натриево-кальциевые	Резко выраженная восстановительная обстановка

Таблица 42

Схема зональности и условий формирования подземных вод (по Н. К. Игнатовичу)

Геохимическая зона	Гидродинамическая зона		Генетический тип вод и характер ресурсов подземных вод	Гидрохимическая зона	
	Формирование водного режима и подземного стока	Геолого-гипсометрическое положение		Характер процесса	Химический тип воды
Зона гипергенеза	Зона активного водообмена (подземный сток участвует в активном водообмене с поверхностью)	Активно промываемые части структуры; зона влияния дренажа речной сети (иногда до глубины 300 м и более)	Воды современные, метеорного происхождения, находятся в движении; динамические ресурсы преобладают над статическими	Активное выщелачивание хлоридов и сульфатов, убывающее от поднятий к депрессиям, а также в направлении роста засушливости климата	Преимущественно пресные гидрокарбонатные воды, а в засушливых районах и в областях депрессий также сульфатно-хлоридные
	Зона затрудненной циркуляции подземных вод (подземный сток затруднен, водообмен замедленный)	Глубокие части проточных артезианских бассейнов: на платформах до глубины 500—600 м, в складчатых зонах при наличии тектонических нарушений до 1000—2000 м (термальные воды)	Воды медленно обновляемые, замещающие более древние; преобладают статические запасы над динамическими	Медленное вымывание из пород солевого комплекса (морских, лагунных и других фаций), меняющее профиль воды в разрезе длительного времени	Гидрокарбонатные, сульфатно-хлоридные воды; в складчатых молодых областях также щелочные и термальные, иногда сероводородные воды
Зона катагенеза	Зона застойного водного режима (подземный сток проявляется лишь в масштабе геологического времени)	Обычно в зоне глубокого залегания осадочного комплекса, а также в гидрогеологически изолированных (закрытых) структурах; положение зоны может быть близким к поверхности	Воды древние погребенные, часто реликтовые, обычно огромные статические запасы	Аккумуляция солей, метаморфизм вод, геохимические и физико-химические процессы (диффузия, осмос и пр.)	Высокоминерализованные хлоридно-натриево-кальциевые воды и рассолы

зона *А* — воды пресные, с минерализацией <1 г/л, преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые;

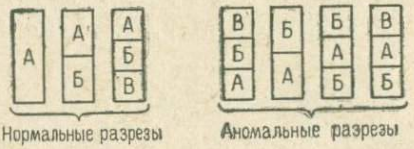
зона *Б* — воды солоноватые и соленые, с минерализацией 1—35 г/л, пестрые по химическому составу;

зона *В* — рассолы с минерализацией >35 г/л, главным образом хлоридно-натриевые и хлоридно-натриево-кальциевые.

Зоны подразделяются на подзоны с учетом классификации вод по величине минерализации (см. гл. VIII, § 4). Индексы подзон записываются так: $А_{0,5}$, $А_{1,0}$, $Б_3$, $Б_{10}$ и т. д., — что соответственно обозначает интервалы минерализации 0,1—0,5; 0,5—1,0; 1,0—3,0; 3,0—10,0 г/л и т. д.

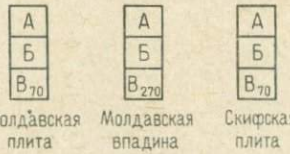
Различные сочетания гидрохимических зон в разрезе, прослеживающиеся по площади данной гидрогеологической структуры, позволяют выделить в ее пределах гидрохимические пояса. Под гидрохимическим поясом понимается такая часть структуры, для которой характерно развитие от фундамента и до поверхности Земли одного и того же типа гидрохимического разреза, представленного одной или последовательно залегающими одна над другой несколькими гидрохимическими зонами. В вертикальном разрезе гидрохимические пояса могут быть одно-, двух- и трехзональными. Зоны могут сменять друг друга по вертикали разреза в «нормальной» последовательности, т. е. с увеличением глубины за зоной *А* располагается зона *Б*, затем зона *В*. Такой разрез принято называть нормальным гидрохимическим разрезом, поскольку он отвечает наиболее часто проявляющейся закономерности — возрастанию минерализации воды вслед за уменьшением активности водообмена с глубиной. В том случае, когда нарушается порядок следования зон, — например, зона *В* оказывается наверху, а за ней идут зоны *А* и *Б*, или наверху находится зона *Б*, затем *А*, вновь *Б* и *В* и пр., — разрез называют аномальным (или инверсионным).

В условном изображении нормальные и аномальные гидрохимические разрезы показываются в виде колонок:



Примером нормального гидрохимического разреза может служить разрез, установленный в пределах Молдавского артезианского бассейна (Козлова, Самарин, 1976). Этот бассейн приурочен к двум крупным тектоническим элементам: Молдавской плите, занимающей юго-запад Русской платформы, и эпигерцинской Скифской плите, разделенным глубокой Молдавской впадиной. Кристаллический фундамент опущен во впадине на глубину свыше 5000 м, в районе Молдавской плиты — до 2000—3000 м, Скифской

плиты — на 600—700 м. Гидрохимические разрезы на территории бассейна представлены:



Колонки свидетельствуют о том, что разрез по всему бассейну является нормальным, поскольку по вертикали (с глубиной) зона *А* сменяется зоной *Б*, а затем *В*. Одновременно подразделение зоны *В* на подзоны позволило показать различие в гидрохимических разрезах плит и разделяющей их впадины: первые характеризуются сокращенным разрезом, так как вплоть до фундамента здесь развиты только слабые рассолы с минерализацией не >35—70 г/л; во впадине разрез является более полным, поскольку наряду со слабыми здесь известны крепкие и очень крепкие рассолы, минерализация которых достигает 270 г/л.

В качестве второго примера воспользуемся данными по гидрогеохимии Южно-Таджикского межгорного артезианского бассейна (Мартынова, Самарина и др., 1971), обрамленного высоко воздымающимися хребтами Южного Тянь-Шаня, с одной стороны, и Памира — с другой; кристаллический фундамент в центре бассейна опущен на глубину свыше 10 000 м.

Гидрохимические разрезы этого бассейна вблизи горного обрамления и в центральных районах различны:

Колонки показывают, что гидрохимические разрезы принадлежат к аномальным (инверсионным) и существенно меняются на сравнительно близком расстоянии в периферической части Южно-Таджикского бассейна (около горных хребтов Южного Тянь-Шаня), тогда как в центре разрез носит нормальный характер.

Проблему соотношения гидродинамических и гидрохимических зон в разрезе земной коры отразил в одной из публикаций И. К. Зайцев (1968). Он предложил с учетом интенсивности, направленности и условий движения вод (и других флюидов) объединить в артезианских бассейнах гидродинамические зоны свободного, затрудненного и весьма затрудненного водообмена в два гидродинамических этажа: верхний и нижний.

Верхний этаж включает зоны свободного и затрудненного водообмена. Движение воды в нем определяется главным образом расположением орографических водоразделов (области питания) и долин крупных рек, озер, уровня моря (области разгрузки). В этом этаже формируются воды инфильтрационно-атмосферного генезиса и смешанные, пресные, солоноватые и рассольные, а гидрохимический разрез может носить как нормальный, так и инверсионный характер в зависимости от исходного состава пластовых вод и подмешивающихся к ним, а также вытесняющих их инфильтрационных вод, особенностей ионно-солевого комплекса пород и степени его разрушенности, влияния климата и палеоклимата и т. д. Поскольку в аридных областях типично формирование подземных вод «вторичного соленакопления», в самой верхней части разреза этажа возможно появление соляных вод и рассолов.

Нижний гидродинамический этаж характеризуется весьма затрудненным водообменом. Четко выраженные области питания и разгрузки отсутствуют. Латеральное движение вод (по пластам) обычно не отмечается, вертикальное происходит под влиянием пластовых давлений, которые могут быть и намного выше, и ниже нормальных гидростатических. Воды принадлежат преимущественно к соляным и рассольным и имеют в подавляющем числе случаев седиментационный генезис (до глубин порядка 3—4 км). Глубже, как полагает И. К. Зайцев, залегают «освобожденные», «метаморфогенные» воды, извлеченные из пород в условиях высоких температур и давлений. Гидрохимические разрезы весьма сложны и могут быть как нормальными, так и аномальными.

Современное состояние проблемы гидродинамической зональности подземных вод подробно изложено Г. Ю. Валуконисом и А. Е. Ходьковым (1973). Они предлагают схему, построенную с учетом многообразия напорообразующих факторов и свойств горных пород, и подчеркивают, что гидродинамические зоны не полностью и далеко не всегда совпадают с гидрохимическими.

Исследование гидрохимического разреза заключается в установлении конкретных его форм в изучаемом регионе с последующей расшифровкой причин возникновения разреза того или иного типа.

Наиболее дискуссионным является вопрос о причинах образования нормальных гидрохимических разрезов. Вопрос этот имеет длительную историю и тесно связан с проблемой формирования химического состава подземных вод инфильтрационно-атмосферного и седиментационного генезиса, а также их соотношения в земных недрах. Высказанные в разное время гипотезы можно объединить в четыре группы: диффузионно-осмотическую, подземного концентрирования, дифференциации ионов и гравитационную.

Первые три гипотезы опираются главным образом на представление о подземных водах как водах выщелачивания, генезис

которых связан с взаимодействием порода — вода; последняя гипотеза в ее современной интерпретации исходит из представления о седиментационном генезисе значительной массы подземных вод осадочных отложений.

Диффузионно-осмотическая гипотеза развивалась различными исследователями. В основе этой гипотезы лежит идея о том, что через глинистые толщи осуществляется «распыленная разгрузка» подземных вод: из-за наличия геотермического градиента (П. Н. Палей) и градиента приведенного напора (А. А. Карцев и др.) происходит избирательный перенос молекул воды вверх, а оставшийся в нижней части разреза раствор при этом концентрируется. Диффузии солей и ионов под воздействием возникающего градиента концентраций не наблюдается, так как ей препятствует встречное осмотическое давление воды.

В работах последних лет (А. Е. Гуревич, Л. Н. Капченко и др.) диффузионно-осмотическая гипотеза формирования нормального гидрохимического разреза подвергается сомнению.

Экспериментальные исследования показывают, что в водных растворах, находящихся в тонкодисперсной среде, градиент температуры вызывает эффект термодиффузии и перераспределение концентраций, но в сторону, противоположную той, которую предполагали авторы гипотезы: концентрирование тяжелых и крупных молекул растворенного вещества наблюдается на участке с более низкими температурами, поскольку поток растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану направлен в сторону возрастания температур (т. е. в природных условиях в глубь Земли). Масштабы этого процесса, протекающего с низкой скоростью, весьма невелики.

Диффузионно-осмотический перенос под действием градиента давлений также вызывает возникновение градиента концентраций. В химии это явление известно как обратный осмос, и сущность его сводится к диффузии молекул воды (сорбированных полупроницаемой мембраной) под действием разности давлений в сторону падения последнего; при этом крупные и тяжелые молекулы вещества через мембрану не проникают. В результате создается перепад концентраций: сверху над мембраной оказывается менее концентрированный раствор, снизу — более концентрированный. Таким образом, диффузионно-осмотический перенос направлен в сторону, обратную термодиффузионному, и вызываемый им эффект отвечает картине нормального гидрохимического разреза.

Однако сомнительным представляется масштаб обратного осмоса в природных условиях, поскольку обычные градиенты давлений сравнительно невелики и намного уступают тем нагрузкам, при которых эффект обратного осмоса наблюдается в лабораториях. Кроме того, по-видимому, неверна сама идея «распыленной разгрузки» через глинистые водоупоры из коллекторов, вследствие того что на стадии накопления и погружения осадочных толщ

давление в глинистых пластах все время выше, чем в нижележащих коллекторах.

Гипотеза подземного концентрирования опирается на ряд процессов, ведущих к увеличению минерализации воды за счет удаления из раствора молекул воды путем вымораживания, химического (гидратация) и радиохимического поглощения, разложения воды при взаимодействии с минералами осадочных пород и, наконец, подземного испарения. Наибольшее значение среди перечисленных процессов придается совместному воздействию испарения и гидратации. О роли подземного испарения писали в начале XX в. американские ученые, существенную роль этому процессу отводил В. А. Сулин, о возможности концентрирования состава подземных вод при испарении в недрах говорил В. И. Вернадский.

Детально гипотезу подземного испарения развивал М. Е. Альтовский. В основе его представлений лежат следующие положения: 1) вода испаряется на границе твердой (водовмещающие породы) и жидкой (подземные воды) фаз вследствие изменения температуры, поскольку холодные воды инфильтрационно-атмосферного генезиса проникают в недра и там нагреваются; 2) образующиеся водяные пары увлекаются пузырьками газа различного происхождения, рассеянного в подземных водах, и улетучиваются вместе с ними в атмосферу путем или вертикальной диффузии, или по зонам тектонических разломов; 3) количество испарившейся воды прямо пропорционально времени испарения, а следовательно, и скорости движения воды; поскольку в общем случае скорость уменьшается с глубиной, интенсивность процессов испарения нарастает вниз по вертикали разреза земной коры.

Таким образом, в соответствии с этой гипотезой происходит как бы «перекачивание» водяных паров из нижележащих слоев в верхние, в результате чего внизу формируются рассолы вплоть до очень крепких, насыщенных легко водорастворимыми солями; менее минерализованные воды занимают верхние части разреза. За счет выпадения из раствора солей с невысокой растворимостью (преимущественно сульфатов и карбонатов щелочных земель) на определенных глубинах создаются зоны цементации.

Одно из существенных возражений, высказанных различными исследователями против гипотезы М. Е. Альтовского, заключается в нереальности масштаба, который приписывал ее автор процессам подземного испарения. Ведь для того, чтобы за счет испарения сформировались крепкие рассолы, объем исходных пресных вод, непрерывно поступающих в глубокие недра, должен превышать объем этих рассолов в сотни и тысячи раз, что не соответствует действительности. Кроме того, при многократном увеличении концентрации пресных вод выпадающие из них соли должны были практически целиком заполнить поровое пространство коллекторов гипсом, кальцитом, доломитом и другими минералами, чего также в действительности не наблюдается. По современным пред-

ставлениям восходящая миграция газа может приводить лишь к локальным повышениям или понижениям минерализации подземных вод за счет явлений испарения или конденсации воды в зонах интенсивного газообразования, формирования и переформирования неоген-четвертичных нефтяных залежей.

Гипотеза дифференциации ионов как одной из главных причин возникновения нормального гидрохимического разреза была выдвинута в 50-е годы К. В. Филатовым. Согласно ее автору, анионы и катионы располагаются в подземных водах по разрезу земной коры в соответствии с величиной их ионной плотности; последняя представляет собой частное от деления атомного веса на объем, занимаемый ионом. С учетом величины ионных плотностей анионы и катионы сменяют друг друга в следующем порядке:

$$HCO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^-; \quad K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}.$$

По К. В. Филатову, анионы с наименьшей плотностью (HCO_3^-) должны размещаться в верхней части разреза, с наибольшей (Cl^-, Br^-, I^-) — в самой нижней. Сульфатный ион, характеризующийся промежуточной величиной ионной плотности, должен занимать промежуточное положение в разрезе. Такое распределение анионов наблюдается в ряде гидрогеологических структур с нормальным гидрохимическим разрезом, когда пресные гидрокарбонатные воды сменяются с глубиной солоноватыми сульфатными, а затем хлоридными рассольными.

Однако гипотеза К. В. Филатова была подвергнута серьезной критике. Наиболее существенные возражения сводятся к следующему: 1) в рамки гипотезы не укладываются катионы, поскольку в соответствии с ионной плотностью натрий (и калий) должен характеризовать верхи гидрохимического разреза, а кальций — его нижнюю часть, что противоречит фактическому распределению катионов; 2) силы, связанные с различием ионных плотностей, слишком малы, чтобы вызвать имеющую место дифференциацию подземных вод по анионному составу. Теоретические подсчеты показывают, что увеличение концентрации всего лишь в два раза (за счет ионной плотности) может произойти в интервале глубин в несколько тысяч метров, тогда как в природных условиях повышение концентрации в десятки раз наблюдается на сравнительно небольших глубинах; 3) полученные К. В. Филатовым совпадения величин ионных плотностей с наблюдающейся в природе зональностью для ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} являются следствием недоразумения, так как при подсчете их ионной плотности были взяты устаревшие данные о радиусах этих ионов.

Также на идею дифференциации ионов, но с учетом других факторов опирается гипотеза, выдвинутая О. Я. Самойловым и Д. С. Соколовым (1957). В основе их представлений лежат структурная модель воды, разработанная О. Я. Самойловым, его учение о положительной и отрицательной гидратации ионов в водных

растворах и явлении самодиффузии молекул воды. Названные авторы полагают, что в разрезе артезианских бассейнов, где четко выражен рост давления с глубиной и где подземные воды медленно перемещаются из областей питания к зонам разгрузки, существует дополнительный поток частиц растворенного вещества (ионов) и растворителя (молекул воды). При этом движение молекул воды, не входящих в ближайшее окружение ионов, направлено вверх (самодиффузия молекул воды), гидратированные ионы передвигаются вниз. Такой процесс служит главной причиной формирования нормального гидрохимического разреза — нарастания минерализации с глубиной.

Скорость трансляционного движения различных ионов неодинакова: она наибольшая у отрицательно гидратирующихся ионов и наименьшая у ионов с положительной гидратацией. Объясняется это тем, что отрицательно гидратирующиеся ионы разупорядочивают структуру воды и тем самым как бы «расчищают» себе путь для интенсивного движения, в то время как ионы, гидратирующиеся положительно, упорядочивают структуру воды и в связи с этим являются менее подвижными.

У анионов скорости трансляционного движения отличаются весьма существенно, вследствие чего в ряду анионов $HCO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^-$ ион HCO_3^-, имеющий наиболее низкую скорость движения (он принадлежит к положительно гидратирующимся ионам), остается в верхней части гидрохимического разреза, тогда как отрицательно гидратирующиеся Cl^- (I^- и Br^-) перемещаются в нижнюю его часть; ион SO_4^{2-} занимает промежуточное положение.

Большинство катионов относится к положительно гидратирующимся ионам; по скорости трансляционного движения они отличаются друг от друга гораздо меньше, чем анионы, благодаря чему картина распределения их в гидрохимическом разрезе менее четкая. Опираясь на ряд $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Na^+$, можно говорить лишь о некоторой тенденции в распределении катионов по вертикали разреза. Эта тенденция заключается в преимущественном распространении кальциевых (и магниевых) вод наверху, тогда как воды с преобладающим натрием тяготеют к низам разреза.

Как указывают О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов, дифференциации ионов препятствуют процессы диффузии, стремящиеся выравнять концентрации растворенных веществ, а также большие скорости фильтрации воды, поскольку они нивелируют результаты трансляционного движения молекул и ионов. Остается предполагать, пишут эти исследователи, что там, где выражена нормальная гидрохимическая зональность, существуют какие-то оптимальные скорости движения воды: они недостаточно малы и не дают диффузии выравнять концентрацию и в то же время недостаточно велики, чтобы препятствовать созданию вертикальной гидрохимической зональности.

В адрес О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова сделан ряд критических замечаний (А. Е. Гуревич, Л. Н. Капченко и др.). Главным образом они сводятся к сомнению в масштабах явления дифференциации ионов под воздействием трансляционного движения в природных условиях. Кроме того, подчеркивается, что фактические данные по распределению различных ионов в гидрохимических разрезах многих регионов не подтверждают универсальности процессов дифференциации ионов, идущих в соответствии со схемой О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова.

Среди гипотез, объясняющих причины формирования нормальных гидрохимических разрезов, особое место занимает *гравитационная гипотеза*. Сущность ее заключается в представлении о том, что высокоминерализованные воды располагаются в низах разреза, а более пресные — наверху вследствие воздействия гравитационного поля Земли, приводящего к перемещению по вертикали разреза растворов разного удельного веса: тяжелые опускаются вниз, а более легкие всплывают. Применительно к рассолам, формирующимся в озерах, на это явление еще в 30—40-е годы обратили внимание исследователи Института галургии (М. Г. Валяшко, А. И. Дзенс-Литовский, П. С. Бобко, А. Е. Ходьков и др.).

Значение гравитационного движения в формировании подземных вод наиболее детально освещено М. Г. Валяшко и А. И. Поливановой на основе проведенного ими систематического экспериментального изучения проблемы и рассмотрения ряда гидрохимических разрезов в природных условиях.

Опытами установлено (Поливанова, 1976), что система, в верхней части которой находится более тяжелый раствор, чем в нижней, является гравитационно неустойчивой. Возникает струйное гравитационное опускание тяжелой жидкости и вытеснение легкой. При этом водные растворы различной плотности ведут себя как слабосмешивающиеся жидкости. Избирательного перемещения отдельных компонентов растворенного вещества не наблюдается. В процессе струйного гравитационного опускания образуется так называемый конус растекания: опускающийся рассол растекается по поверхности непроницаемого или слабопроницаемого пласта (если он горизонтален) либо стекает по нему (если он имеет наклон) и скапливается в ближайших впадинах. Через глинистые прослои опускание происходит в основном в зонах нарушения, выклинивания или фациального замещения глин. Однако оно возможно и непосредственно через глины по трещинам, возникающим при их соприкосновении с рассолом.

Как подчеркивает А. И. Поливанова, вертикальное опускание рассолов, образование конусов растекания, гравитационное стекание по наклонным пластам, проникновение через зоны нарушения, а также гравитационное движение сквозь глины — все это способствует тому, что тяжелая жидкость всегда находит путь вниз, вызывая формирование нормального гидрохимического разреза.

В природных условиях к возникновению гравитационно неустойчивых систем тяжелая жидкость — легкая жидкость приводит появление на поверхности Земли бассейнов с высокоминерализованными водами. Их образованию предшествует длительное существование подготовительного бассейна, когда начавшееся интенсивное испарение обусловливает медленное увеличение минерализации морской воды и выпадение в твердую фазу кальциево-магниевых карбонатов. При минерализации 130—140 г/л наступает садка гипса, а при минерализации около 275 г/л садится галит. Бассейн, в котором происходят эти процессы, называется солеродным. Формирующаяся в нем соленосная толща иногда достигает мощности в несколько тысяч метров.

Тяжелые воды солеродных бассейнов относительно быстро (несколько сантиметров в год) опускаются в подстилающие отложения и вытесняют сингенетичные последним менее минерализованные воды. А. И. Поливанова полагает, что именно по пути гравитационного опускания рассолов солеродных бассейнов формировались подсолевые рассолы артезианских бассейнов, в геологическом разрезе которых известны соленосные накопления.

Используя геохимические критерии, предложенные М. Г. Валяшко (в частности, величину бром-хлорного коэффициента), А. И. Поливанова отмечает, что размещение рассолов разного генезиса относительно галогенных отложений подчиняется определенной закономерности. В общем случае над солями распространены рассолы растворения (т. е. воды инфильтрационно-атмосферного генезиса), тогда как под солями залегают рассолы испарения (т. е. воды седиментационного генезиса); последние обнаруживаются также и внутри солевой массы и весьма сходны (с учетом метаморфизации) с рассолами солеродных бассейнов. Если присутствие рассолов солеродных бассейнов, пишет А. И. Поливанова, внутри соленосной толщи легко объяснить их совместным захоронением, то появление их под солями в отложениях морей нормальной и даже пониженной солености можно объяснить только гравитационным опусканием рассолов солеродных бассейнов в подстилающие толщи.

Как следует из сказанного, гипотеза струйного гравитационного перемещения рассолов вниз достаточно убедительно вскрывает причины формирования нормального гидрохимического разреза в пределах гидрогеологических структур, где развиты соленосные отложения. Необходимо подчеркнуть, что гипотеза хорошо увязывается с господствующей в настоящее время точкой зрения, в соответствии с которой концентрация и состав подземных вод седиментационного генезиса отвечают характеру геологического разреза пород (формаций и фаций), поскольку формирование самих вод происходит при накоплении (седиментогенез) и преобразовании пород (диагенетические процессы). Для территории СССР И. К. Зайцевым и М. Г. Валяшко и др. выявлена хорошая сходимость распространения, с одной стороны, галоген-

ных формаций с различными минералогическими ассоциациями, с другой — соответствующих им рассолов артезианских бассейнов с разной степенью минерализации воды. Установлено также, что группы рассолов сходны между собой и по ряду других показателей — соотношениям Na/Cl, Br/Cl, Mg/Cl и т. д.

Однако, по-видимому, «струйное гравитационное перемещение» рассолов нельзя считать универсально действующим фактором, создающим нормальный гидрохимический разрез, так как

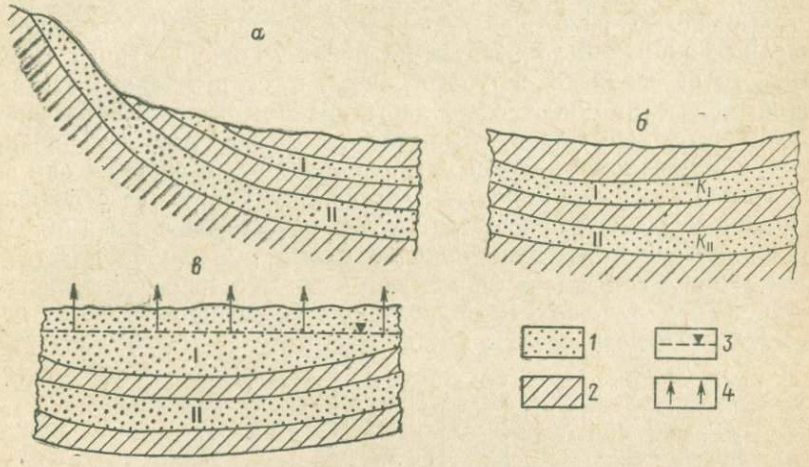


Рис. 77. Примеры аномальных гидрохимических разрезов.
а — периферия межгорного артезианского бассейна; *б* — пласты с различными фильтрационными свойствами; *в* — аридная зона. *1* — коллекторы подземных вод; *2* — водоупоры; *3* — зеркало грунтовых вод; *4* — испарение с зеркала грунтовых вод. K_I, K_{II} — коэффициенты фильтрации.

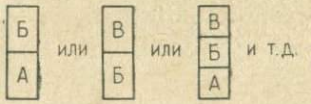
в некоторых случаях под рассолами высокой минерализации оказываются воды менее минерализованные (т. е. гидрохимический разрез принадлежит к аномальным). В качестве примера можно привести Ангаро-Ленский артезианский бассейн, в котором развиты мощные галогенные накопления, а под рассолами, содержащими до 600 г/л солей, залегают рассолы с минерализацией около 300 г/л. В то же время нормальные гидрохимические разрезы известны и за пределами развития галогенных отложений. Например, в Западно-Сибирской артезианской области, где галогенез отсутствовал, минерализация постепенно нарастает с глубиной от пресных вод и до 35—70 г/л. Очевидно, что в этом регионе струйное гравитационное перемещение рассолов (вследствие их отсутствия) не могло быть причиной сформировавшегося здесь нормального разреза.

Таким образом, на современном уровне знаний проблема формирования нормальных гидрохимических разрезов требует проведения дальнейших исследований, тем более что, по-видимому, необходимо изменить и сам подход к наименованию разрезов. Как

показывают региональные гидрохимические материалы, аномальные разрезы, когда происходит падение минерализации воды с углублением в земную кору, не менее характерны, чем так называемые нормальные разрезы.

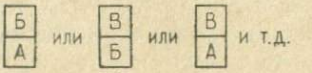
Причины возникновения аномальных гидрохимических разрезов расшифровываются по-своему в каждом конкретном случае. Примеры возможной принципиальной схемы их формирования в условиях верхнего гидродинамического этажа отображены на рис. 77.

На рис. 77, *а* показан весьма распространенный случай образования аномального разреза на периферии межгорного артезианского бассейна. В силу особенностей геологического строения такого бассейна пласт *II* в области питания располагается значительно выше, чем пласт *I*. Если подземные воды пласта *II* не экранируются разломами, то по сравнению с водами пласта *I* они оказываются более динамичными, поскольку у них выше величина напорного градиента ($J = \Delta H/\Delta L$). Интенсивность динамики обусловливает значительно лучшую промытость пород пласта *II*, вследствие чего в нем формируются воды с меньшей минерализацией, чем в пласте *I*. Гидрохимический разрез в этом случае может выглядеть следующим образом:



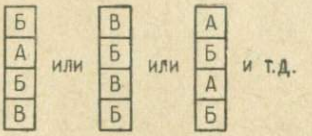
На рис. 77, *б* дана схема строения бассейна, в котором пласт *II* характеризуется гораздо лучшими фильтрационными свойствами по сравнению с пластом *I* ($K_{II} \gg K_I$). При одинаковой или близкой величине напорного градиента породы пласта *II* окажутся более промытыми ($v = KI$), чем пласта *I*, и воды его, так же как и в первом случае, будут иметь более низкую минерализацию.

На рис. 77, *в* изображена схема строения части артезианского бассейна, расположенного в условиях аридной области, где имеют место интенсивные процессы испарения грунтовых вод при близком залегании их зеркала к поверхности Земли. Вследствие испарения минерализация грунтовых вод может достичь высоких значений (вплоть до рассолов и крепких рассолов). Гидрохимический разрез будет иметь следующий вид:



Необходимо учесть, что три рассмотренных случая формирования аномального гидрохимического разреза в условиях верхнего гидродинамического этажа могут по-разному сочетаться друг с другом и это значительно усложнит общую картину распреде-

ления геохимических зон. Возможная их последовательность такова:



Гидрохимические разрезы структур, построенные с учетом обоих гидродинамических этажей, характеризуются весьма сложной

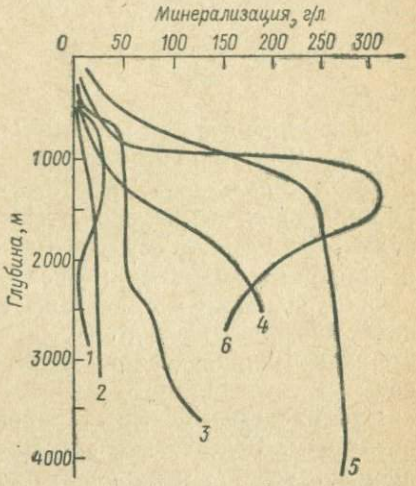


Рис. 78. Изменение минерализации подземных вод в вертикальном разрезе артезианских бассейнов (Капченко, 1972).

1 — Северный Сахалин; *2* — Западная Сибирь; *3* — Восточное Предкавказье; *4* — Днепровско-Донецкая впадина; *5* — Волго-Уральская область; *6* — Ангаро-Ленский бассейн (масштаб по горизонтали уменьшен в 2 раза).

конфигурацией. Из рис. 78 видно, что на больших глубинах имеют место две особенности: 1) резкое различие концентраций подземных вод на одних и тех же глубинах в разных регионах; 2) затухание интенсивности роста концентраций с увеличением глубины и на этом фоне иногда некоторое повышение минерализации вниз по разрезу (Восточное Предкавказье), иногда уменьшение минерализации (Ангаро-Ленский бассейн), иногда довольно значительные ее колебания (юго-восток Днепровско-Донецкой впадины).

В каждом конкретном случае для объяснения причин сформировавшегося гидрохимического разреза требуется анализ большого числа факторов: изучение палеогеографической обстановки развития данной гидрогеологической структуры, реконструкция возможных раннедиагенетических процессов в системе порода — вода бассейнов седиментации, рассмотрение постдиагенетических преобразований и т. д. Нередко исследователи, расшифровывая разрез, вынуждены ограничиваться лишь рядом предположений той или иной степени достоверности, поскольку многие вопросы, связанные с литогенезом и процессами формирования глубоких подземных вод (в том числе и их гидрохимического разреза), пока еще только поставлены на обсуждение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что все воды Земли находятся в постоянном круговороте. Чрезвычайно важное свойство круговорота заключается в том, что воды отдельных его ветвей, взаимодействуя с литосферой (породы), атмосферой (газ) и биосферой (живые организмы), связывают воедино все части гидросферы: океан, реки, подземные и метеорные воды. Движущей силой круговорота являются солнечная радиация и сила тяжести. Первая обусловливает испарение и конденсацию водяных паров; под воздействием силы тяжести выпадают дождь и снег, текут реки и передвигаются подземные воды.

На рис. 79 приведена упрощенная схема большого круговорота воды. В действительности круговорот значительно сложнее, поскольку часть вод поверхности Земли исключается из общего баланса, затрачиваясь на гидратацию ряда минералов горных пород. С другой стороны, дополнением к круговороту служат воды глубоких недр Земли — мантийные, а также связанные с дегидратацией минералов, переходом одних минералов в другие и т. д.

Все ветви большого круговорота воды на земном шаре несут информацию об единых законах формирования химического состава природных вод, поскольку состав любой группы вод образуется при взаимодействии породы, воды, газа и живых организмов. Испытывая влияние комплекса физико-географических факторов и гравитационного поля Земли, все воды подчиняются закону гидрохимической зональности, которая проявляется как по площади, так и по вертикали водного слоя. В связи с тем, однако, что процессы формирования вод имеют специфику в условиях различных оболочек Земли и неодинаково конкретное выражение закона зональности, каждая из групп природных вод характеризуется комплексом присущих именно ей гидрохимических особенностей.

Центральное место в большом круговороте занимает океан, в котором сосредоточено 93,96% от общего объема воды на Земле.

Воды океана имеют минерализацию около 35 г/л и относятся к сульфатному типу, хлоридно-магниевому подтипу. Гидрохимии океана присущи черты, связанные с его «мантийным» происхождением и большой инертностью солевой массы. Унаследованными «мантийными», очевидно, являются галогениды, среди которых главная роль принадлежит хлору. Основные современные гидрохимические процессы, протекающие в океане, обусловлены карбонатным равновесием, наличием в океанических водах газов биохимического и воздушного происхождения и огромной ролью живых организмов. Несмотря на большую мощность (до 11 км)

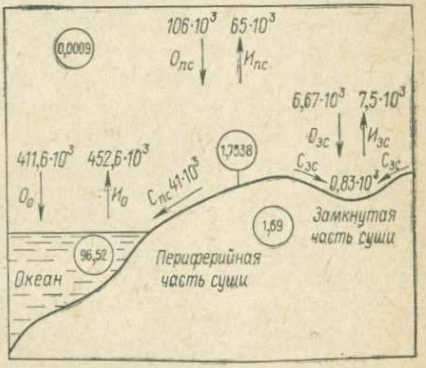


Рис. 79. Схема круговорота воды и распределения ее в геосферах (по данным М. И. Львовича (1974) и А. А. Соколова (1975)).

Цифры в кружках — содержание воды в геосферах, % (поверхностные воды: 1,74 — лед и снег, 0,00015 — в руслах рек, 0,013 — в озерах, 0,0007 — в болотах; подземные воды — без учета связанных вод). *О* — осадки, км³: O_0 — над океаном, $O_{пс}$ — над периферийной частью суши, $O_{эс}$ — над замкнутой частью суши. *И* — испарение, км³: $И_0$ — с поверхности океана, $И_{пс}$ — с поверхности периферийной части суши, $И_{эс}$ — с поверхности замкнутой части суши. *С* — речной сток, км³: $C_{пс}$ — с периферийной части суши, $C_{эс}$ — в пределах замкнутой части суши.

слоя воды в океане, находящегося под воздействием гравитационного поля Земли, вертикальная зональность — дифференциация вод по минерализации и макрокомпонентам — для океанических вод выражена неотчетливо, что, по-видимому, объясняется влиянием океанических течений. Горизонтальная зональность, обязанная различному соотношению испарения, количества атмосферных осадков и материкового стока, проявляется в океанических водах достаточно отчетливо: гидрохимические зоны сменяют друг друга вслед за широтой местности.

Находясь в центре большого круговорота, океан в результате испарения воды непрерывно отдает «чистый растворитель» (по выражению М. Г. Валяшко), а в результате захвата морской воды в бассейнах седиментации — «исходный раствор» различной степени концентрирования. От океана, таким образом, идут две ветви: одна из них формирует атмосферные и материковые воды (исключая глубокие — подземные), вторая дает начало глубоким водам литосферы (рис. 80). Обе ветви существенно отличаются по химическому типу вод: первые, так же как и океанические, принадлежат главным образом к сульфатному типу, но в отличие от океана имеют преимущественно сульфатно-натриевый подтип, реже карбонатный тип; вторые в подавляющей массе относятся к хлоридно-кальциевому типу.

Следовательно, на современной стадии развития Земли в гидросфере господствуют воды сульфатного типа и только в глубоких

недрах планеты основное значение приобретают воды хлоридно-кальциевые.

В основе формирования химического состава речных, озерных и подавляющей части подземных вод верхнего гидродинамического этажа лежат процессы взаимодействия порода — вода.

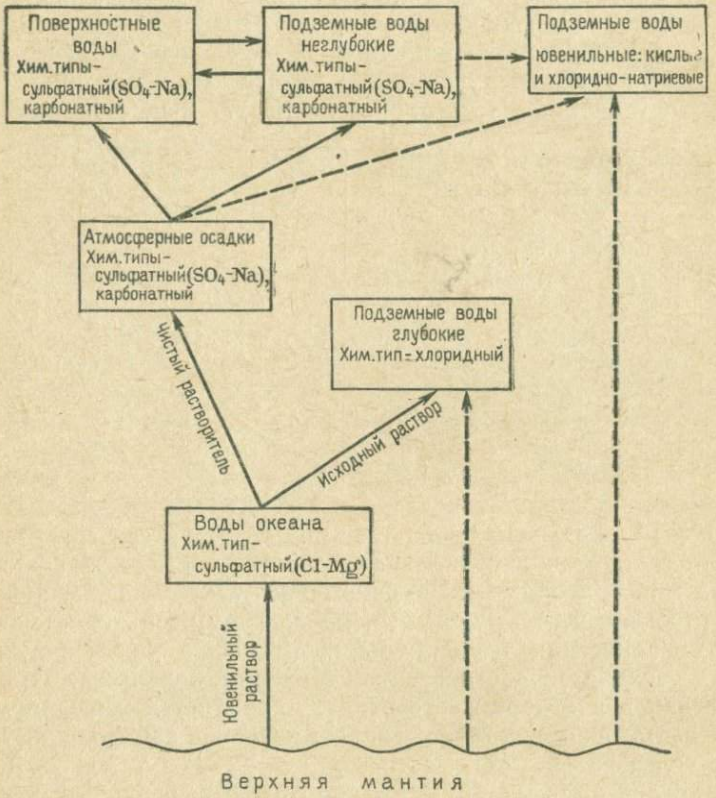


Рис. 80. Схема размещения различных химических типов природных вод.

Породы — осадочные, метаморфические и магматические — характеризуются в зоне гипергенеза широким развитием гипса как первичного, так и вторичного происхождения, дающего начало водам сульфатно-натриевого подтипа. От океанической воды они отличаются относительно меньшим содержанием магния, что, по-видимому, объясняется «потерей» магния — усиленным потреблением его в условиях зоны гипергенеза живыми организмами.

При отсутствии гипса в породах (или малом его количестве) преобладающим становится карбонатный тип вод. Вследствие сложности процессов формирования этого типа, образующегося при участии CO_2 различного происхождения и микроорганизмов,

воды карбонатного типа лишь в пределах самой верхней части зоны гипергенеза свидетельствуют об интенсивной промытости горных пород от легко воднорастворимых солей.

В ряде случаев подземные воды карбонатного типа характеризуются высокой минерализацией, залегают сравнительно глубоко и содержат много углекислого газа. Такие воды являются как бы переходными к особняком стоящей группе подземных вод, связанных с районами современной тектоно-магматической активности, в пределах которых непосредственно на поверхность Земли поступают глубинные «мантийные» флюиды (в том числе и огромные количества углекислого газа).

Речные, озерные и неглубокие подземные воды подчинены закону горизонтальной зональности, границы между зонами выражены ясно, четкость границ увеличивается от речных вод к подземным, озерные занимают промежуточное положение. Вертикальная зональность не типична, однако при соответствующих условиях в речных, озерных и грунтовых водах наблюдается гидрохимическая дифференциация по вертикали водного слоя. Вследствие того что рассматриваемые воды всегда испытывают влияние атмосферных осадков, вмещающих пород и ландшафтно-климатических зон, они принадлежат к важнейшим элементам географического ландшафта, изменяясь под его воздействием и в свою очередь преобразуя его.

Воды атмосферных осадков близки к «исходному растворителю». Среди всех природных вод они имеют самую низкую минерализацию, обычно не выше 0,1 г/л, поскольку формируются при взаимодействии с наиболее промытыми породами, соприкасаясь с последними в течение весьма короткого времени. Но, несмотря на это, в составе их очень велико значение сульфатного иона и по химическому типу они являются главным образом сульфатными (относятся к сульфатно-натриевому подтипу). Повышенная сульфатность атмосферных вод свидетельствует о том, что они отклоняются от общей закономерности, свойственной природным водам зоны гипергенеза. Причина отклонения заключается во влиянии антропогенного фактора — огромной роли при формировании химического состава вод атмосферных осадков различных дымов, содержащих соединения серы. Высокая динамичность атмосферных вод, с одной стороны, и деятельность человека, с другой, обусловливают специфику гидрохимической зональности этих вод: горизонтальная зональность выражена неотчетливо, границы между зонами расплывчатые, поскольку азональные факторы (деятельность человека, влияние морских и океанических акваторий, а также интенсивный газо- и водообмен) нарушают зональность; вертикальная зональность для атмосферных вод не характерна.

Особое положение занимают подземные воды глубоких частей земной коры, составляющие вторую ветвь, идущую от океана, формирующиеся за счет «исходного раствора». Они имеют обычно

повышенную и высокую минерализацию, характеризуются присутствием газов биохимического и метаморфического происхождения и весьма существенно отличаются от давшего им начало исходного раствора, поскольку относительно обеднены по сравнению с ним магнием и сульфатами и богаты хлоридами кальция.

Переход от исходного раствора к глубинным подземным водам предполагает наличие обязательного «промежуточного звена», так как ни морская вода нормальной солености, ни ее эвапорит любой концентрации никогда не содержат хлоридов кальция. О характере «промежуточного» звена среди исследователей нет единой точки зрения. Сторонники седиментационной гипотезы или полагают таким звеном процессы диагенетических преобразований, происходящих в системе порода (осадок) — вода в бассейнах седиментации и в постседиментационное время, или развивают представление о существовании древних хлоридно-кальциевых морей. Сторонники ювенильной гипотезы считают, что мантийные компоненты, игравшие столь большую роль в формировании гидросферы на ранних этапах развития Земли, продолжают играть ту же роль и в последующие периоды; хлор глубинных вод, по их представлению, связан с дефлюидизацией верхней мантии за счет легкоплавких и летучих веществ. Очевидно, будущее покажет, какая из гипотез отвечает истине, а возможно, что и обе они являются в той или иной мере справедливыми.

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1953. 296 с.

Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеоиздат, 1966. 248 с.

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.

Алекин О. А., Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., «Наука», 1964. 144 с.

Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 378 с.

Баранов В. И., Христианов В. К., Карасев Б. В. Фотонейтронный метод определения концентрации дейтерия в природной воде. — Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 5, с. 1035—1037.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.

Белякова Е. Е., Резников А. А., Крамаренко Л. Е. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях. М., Госгеолтехиздат, 1962. 268 с.

Беус А. А., Григорян С. В., Ойзерман М. Т. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. М., «Недра», 1965. 120 с.

Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра», 1969. 216 с.

Болдырев А. И. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1974. 504 с.

Бондаренко Н. Ф. Физика движения подземных вод. Л., Гидрометеоиздат, 1973. 215 с.

Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 35. М., 1963, с. 3—16.

Буачидзе И. М., Тугуши И. Н. О механизме образования высококонцентрированных содовых вод на примере минеральной воды «Дзау». — Труды Груз. политех. ин-та им. В. И. Ленина, 1968, с. 53—58.

Будзинский Ю. А. Воднорастворимый комплекс горных пород Северного Кавказа в свете экспериментальных данных. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 4, с. 116—126.

Буланов П. А., Колешко О. И. Общая микробиология. Минск, «Высшая школа», 1969. 262 с.

Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956. 226 с.

Валуконис Г. Ю., Ходьков А. Е. Геологические закономерности движения подземных вод, нефтей и газов. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. 304 с.

Валяшко М. Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. — Докл. АН СССР, 1954, т. 99, № 4, с. 581—584.

Валяшко М. Г. Основные типы вод и их формирование. — Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 2, с. 315—318.

Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962. 398 с.

Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. — В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М., 1963, с. 253—277.

Валяшко М. Г. Единство природных вод и некоторые вопросы их геохимии. — Вестн. Моск. ун-та, 1966, № 5, с. 34—52.

Валяшко М. Г. Процесс галогенеза и его геохимическая и геологическая роль. — Труды Междунар. геохим. конгр., 1971, т. IV, с. 102—111.

Вернадский В. И. История природных вод. М., ОНТИ, 1933—1936. 562 с.

Виноградов А. П. Газовый режим Земли. — В кн.: Химия земной коры. Т. II. М., 1964, с. 11—18.

Войткевич Г. В., Закруткин В. В. Основы геохимии. М., «Высшая школа», 1976. 368 с.

Воробьев О. Г., Голубовский М. Б. К вопросу о классификации и формировании минеральных источников Курильских островов. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., 1966, с. 136—148.

Врублевский М. И. Минеральные воды Центрального Кавказа как одно из проявлений его геологического развития. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1962. 255 с.

Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. М., «Недра», 1968. 326 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968. 368 с.

Гидрогеология СССР. Т. 41. Таджикская ССР. Глав. ред. А. В. Сидоренко. Ред. В. С. Самарина. М., «Недра», 1972. 472 с.

Голева Г. А. Гидрохимические поиски скрытого оруденения. М., «Недра», 1968. 292 с.

Гончаров В. В., Романова И. И., Самойлов О. Я. и др. Количественная характеристика ближней гидратации некоторых ионов в разбавленных водных растворах. — Журн. структурной химии, 1967, т. 8, № 4, с. 613—618.

Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л., «Недра», 1972. 272 с.

Гуриков Ю. В. К вопросу об обосновании 2-структурной модели воды. — Журн. структурной химии, 1971, т. 12, № 2, с. 208—213.

Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967. 300 с.

Долин И. П., Шубин В. Н., Брусенцова С. А. Радиационная очистка воды. М., «Наука», 1973. 152 с.

Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнева Е. О. и др. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л., Гидрометеоиздат, 1964. 210.

Зайцев И. К. Некоторые вопросы терминологии и классификации подземных вод. — В кн.: Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Новая сер., вып. 46. Л., 1961, с. 111—160.

Зайцев И. К. Гидродинамика и формирование соленых и рассольных вод артезианских бассейнов. — В кн.: Тезисы докл. Географ. о-ва СССР. Л., 1968, с. 8—14.

Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. М., Изд-во Моск. ун-та, 1974. 168 с.

Ивашов П. В. Значение биологических факторов в выветривании пород и минералов. — В кн.: Биохимия зоны гипергенеза. М., 1971, с. 30—50.

Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., «Наука», 1971. 424 с.

Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. М., Гостоптехиздат, 1950. 167 с.

Козлова Э. В., Самарин Б. Н. Вертикальная гидрохимическая зональность как основа гидрогеологического районирования артезианских бассейнов (на примере Молдавского бассейна). — В кн.: Гидрогеология и гидрогеохимия. Л., 1976, с. 51—58.

Кононов В. И., Ильин В. А. О состоянии и поведении воды в земных недрах в связи с процессами метаморфизма. — В кн.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. Вып. 2. М., 1971, с. 35—65.

Кононова М. М. Органическое вещество почв. Его природа, свойства и методы изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.

Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., «Недра», 1973. 296 с.

Крамаренко Л. Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. — В кн.: Вопросы нефтепромысловой гидрогеологии. Л., 1956.

Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, «Недра», 1971. 220 с.

Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М., Изд-во АН СССР, 1952. 300 с.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962. 240 с.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1957. 342 с.

Лебедев В. И. К теории минерализации глубинных хлор-кальциевых вод. — В кн.: Химия в естественных науках. Л., 1965а, с. 207—218.

Лебедев В. И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлор-кальциевых вод. — В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965б, с. 237—248.

Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. 156 с.

Личков Б. Л. Об основных чертах классификации подземных вод. Вып. 2. Л., Изд-во ГГИ, 1933. 28 с.

Личков Б. Л. Формирование подземных вод и единство природных вод. — В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. М., 1959, с. 27—33.

Львович М. И. Мировые водные ресурсы и их будущее. М., «Мысль», 1974. 448 с.

Максимович Г. А., Тюрина И. М. Химический состав атмосферных осадков. — В кн.: Химическая география вод и гидрогеохимия Пермской области. Пермь, 1967, с. 41—49.

Мартьянова Г. И., Мартынова М. А., Собакин О. Н. Ионно-солевой комплекс пород в связи с проблемой загрязнения подземных вод. — В кн.: Гидрогеология и гидрогеохимия. Л., 1976, с. 19—30.

Мартынова М. А., Самарина В. С., Собакин О. Н. Гидрохимические пояса и зоны Таджикистана. — В кн.: Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., 1971, с. 185—192.

Мартынова М. А., Часовникова Е. В. Водные вытяжки из пород как один из методов исследования зоны гипергенеза (на примере надсолевой толщи Верхнекамского месторождения калийных солей). — В кн.: Гидрогеология и гидрогеохимия. Л., 1976, с. 82—87.

Мейсон Б. Основы геохимии. М., «Недра», 1971. 312 с.

Методические указания по геологической съемке масштаба 1 : 50 000. Вып. 10. Гидрохимические исследования. Л., «Недра», 1970. 376 с.

Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.

Озябкин В. Н. Метод количественной оценки химического взаимодействия подземных вод с вмещающими породами. — Труды ВНИГРИ, 1974, вып. 351, с. 163—180.

Пасынский А. Г. Коллоидная химия. 3-е изд. Учеб. пос. для ун-тов. М., «Высшая школа», 1968. 232 с.

Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., «Мир», 1971. 252 с.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Недра», 1965. 272 с.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972. 288 с.

Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966. 332 с.

Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М., Изд-во Моск. ун-та, 1968. 214 с.

Поливанова А. И. Происхождение подсолевых рассолов и их роль в газообразовании. Автореф. канд. дис. М., 1976. 40 с.

Полынов Б. Б. Современные задачи учения о выветривании. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1944, № 2, с. 3—14.

Посохов Е. В. Происхождение содовых вод в природе. Л., Гидрометеоиздат, 1969а. 153 с.

Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., Гидрометеоиздат, 1969б. 334 с.

Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л., «Недра», 1975. 208 с.

Природные изотопы гидросферы. Под ред. В. И. Ферронского. М., «Недра», 1975. 280 с.

Самарин Б. Н. Содовые воды Молдавского артезианского бассейна. — В кн.: Гидрогеология и гидрохимия. Л., 1976, с. 68—75.

Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод (на примере Прикаспийской низменности). Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1963. 114 с.

Самарина В. С. Систематизация химических классификаций природных вод. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., 1966, с. 31—46.

Самарина В. С., Мартынова М. А. К обоснованию разделения природных вод по величине минерализации. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., 1966, с. 66—71.

Самарина В. С., Мартынова М. А., Мартьянова Г. И. и др. О гидрохимическом методе изучения взаимодействия подземных и поверхностных вод в связи с защитой водозаборов централизованного водоснабжения. — Труды IV Всесоюз. гидрологического съезда, 1976, т. 8, с. 337—345.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. 1. Общие вопросы. — Журн. структурной химии, 1966, т. 7, № 1, с. 15—25.

Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 9, с. 72—80.

Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966. 488 с.

Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1975. 480 с.

Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Л., «Недра», 1971. 216 с.

Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. 160 с.

Свистов П. Ф., Туркин Ю. И., Свешников Г. Б. Ртуть в атмосферных осадках и поверхностных водах. — Вестн. Ленингр. ун-та, 1976, № 24, с. 151—153.

Сергеев Е. М., Голодковская Г. А., Зиангаров Р. С. и др. Грунтоведение. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971. 596 с.

Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей. М., «Высшая школа», 1971. 256 с.

Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах. — В кн.: Гидрохимические материалы. М., 1963, с. 5—55.

Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод. М., «Недра», 1974. 264 с.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1955. 330 с.

Сойфер В. Н. Изотопный состав природных вод и его роль в изучении водообмена. — В кн.: Прямые геохимические методы поисков нефти и газа (Труды ВНИИЯГГ). М., 1970, с. 145—158.

Соколов А. А. Сколько воды на Земле? — В кн.: Человек и стихия. Л., 1975, с. 63.

Соколов В. А. Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971. 336 с.

Старик И. Е. Ядерная геохронология. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961. 630 с.

Степанов В. Н., Шагин В. А. Типы изменения солености воды по вертикали в Мировом океане. — Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 4, с. 927—930.

Султанходжаев А. Н. Особенности распространения и закономерности формирования подземных вод Ферганского артезианского бассейна. Автореф. канд. дис. Ташкент, 1970. 40 с.

Сушкина Н. Н., Цюрупа И. Г. Микрофлора и первичное почвообразование. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973. 158 с.

Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд-во АН СССР, 1962. 246 с.

Тихомиров В. В. Применение инертных газов в изучении процессов газообразования. Автореф. канд. дис. Л., 1974. 23 с.

Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956. 264 с.

Толстихин Н. И., Посохов Е. В. Минеральные воды. Л., Изд-во Ленингр. горн. ин-та, 1975. 169 с.

Тугаринов А. И. Общая геохимия. Краткий курс. Учеб. пос. для вузов. М., «Атомиздат», 1973. 288 с.

Удодов П. А., Онуфриенок И. П., Парилов Ю. С. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. Методика и результаты работ. М., «Высшая школа», 1962. 189 с.

Уклонский А. С. Предварительные исследования изотопного состава поверхностных и подземных вод Узбекистана. — Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1953, вып. 4, с. 45—59.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1—4. Т. 1. Л., Госхимиздат, 1933. 324 с.; т. 2. Л., ОНТИ, 1934. 354 с.; т. 3. Л., ОНТИ, 1937. 503 с.; т. 4. Л., ОНТИ, 1939. 492 с.

Франк Е. У. Надкритическая вода. — В кн.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. Вып. 2. М., 1971, с. 94—111.

Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. 216 с.

Хорн Р. Морская химия. М., «Мир», 1972. 398 с.

Часовникова Е. В. К вопросу о методике приготовления водных вытяжек и интерпретации получаемых результатов. — В кн.: Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., 1971, с. 211—223.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955. 672 с.

Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А., Звягинцева Е. Н. и др. Изотопный анализ воды. М., Изд-во АН СССР, 1957. 236 с.

Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М., «Недра», 1973. 192 с.

Шишкина Л. А. Гидрохимия. Л., Гидрометеоиздат, 1974. 288 с.

Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972. 228 с.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968. 234 с.

Щербина В. В. Основы геохимии. М., «Недра», 1972. 296 с.

Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.

Якуцени В. П. Закономерности формирования залежей гелиеносных газов (к методике поисков). — Труды ВНИГРИ, 1963, вып. 222. 132 с.

Якуцени В. П. Геология гелия. Л., «Наука», 1968. 232 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Часть первая

ПРИРОДНАЯ ВОДА — СЛОЖНЫЙ РАСТВОР
И СРЕДА ОБИТАНИЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Глава I. **Химические элементы. Агрегатное состояние вещества. Живое вещество** 9

§ 1. Распространенность химических элементов и геохимические их классификации . . . . . —
§ 2. Типы химических связей 15
§ 3. Агрегатное состояние вещества 20
§ 4. Живое вещество и органические соединения . . . 28

Глава II. **Вода, ее аномалии, особенности строения. Виды равновесий** 32

§ 1. Аномалии воды и ее строение . . . . . —
§ 2. Равновесие «ассоциаты ⇄ мономеры» 40
§ 3. Ионное равновесие воды 43
§ 4. Изотопное равновесие воды 45

Глава III. **Некоторые особенности строения водных растворов** . . . 55

§ 1. Растворы электролитов . . . . . —
§ 2. Растворы неэлектролитов и газов 61
§ 3. Явления высаливания (всаливания) 63

Часть вторая

УЧЕНИЕ О МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ТИПЫ РАВНОВЕСИЙ ПРИРОДНЫХ ВОД

Глава IV. **Основные положения теории миграции химических элементов в водной среде** 67

§ 1. Факторы миграции . . . . . —
§ 2. Формы миграции 91
§ 3. Интенсивность и контрастность миграции. Геохимические барьеры 103

Глава V. **«Равновесие» порода — вода. Учение об ионно-солевом комплексе пород** 116

§ 1. Твердые минералы и рассеянные химические элементы . . . . . —
§ 2. Адсорбированные ионы 123
§ 3. Поровые растворы 132
§ 4. Ионно-солевой комплекс пород и некоторые гидрогеохимические его интерпретации 141

Глава VI. **«Равновесие» газ — вода** 156
§ 1. Процессы газообразования, атмосферы Земли. Распространенность природных газов . . . . . —
§ 2. Природная вода — газовый раствор 161
§ 3. Некоторые соотношения (коэффициенты) природных газов и гидрогеохимические интерпретации 174

Глава VII. **«Равновесие» живое вещество — вода** 180
§ 1. Учение Вернадского о живом веществе и биологический круговорот атомов . . . . . —
§ 2. Некоторые сведения о микроорганизмах 182
§ 3. Биогенные круговороты химических элементов, гидрогеохимическая и геологическая роль микроорганизмов 188

Глава VIII. **«Равновесие» вода — растворенное вещество. Химические и физические свойства природных вод. Химические классификации** 202
§ 1. Главные, или макрокомпоненты . . . . . —
§ 2. «Второстепенные» компоненты 212
§ 3. Микрокомпоненты 216
§ 4. Химические и физические свойства природных вод 234
§ 5. Химические классификации природных вод . . . 242

Часть третья

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Глава IX. **Метеорные, океанические и морские, речные и озерные воды** 256
§ 1. Метеорные воды . . . . . —
§ 2. Океанические и морские воды 262
§ 3. Речные воды 276
§ 4. Озерные воды 285

Глава X. **Подземные воды** 297
§ 1. Основные генетические типы вод и условия их формирования . . . . . —
§ 2. Зональность подземных вод 324

Заключение 348

Указатель литературы 353

ИБ № 172

Самарина Вера Сергеевна

ГИДРОГЕОХИМИЯ

Редактор В. М. Николаева
Технические редакторы И. Г. Сидорова, Л. И. Киселева
Корректор Э. А. Горелик
Переплет художника А. И. Слепушкина

Сдано в набор 20/V 1977 г. Подписано к печати 26/X 1977 г.
М-44073. Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆. Бумага тип. № 3. Печ. л. 22,5.
Уч.-изд. л. 23,22. Тираж 4769 экз. Заказ 218. Цена 1 р. 10 к.

Издательство ЛГУ им. А. А. Жданова.
199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91.

Исправления

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
120	4 снизу	CuS	ZnS
205	17 „	Рис. 37. ... сульфатного иона ...	Рис. 37. ... гидрокарбонатного и карбонатного ионов ...
206	16—17 „	Рис. 38. ... гидрокарбонатного и карбонатного ионов ...	Рис. 38. ... сульфатного иона ...

Заказ 218

1 р. 10 к.

2399

ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА