

С. Р. КРАЙНОВ
В. М. ШВЕЦ

ГИДРО· **ГЕОХИМИЯ**

Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Гидрогеология и инженерная геология»



МОСКВА "НЕДРА" 1992

ББК 26.22

К 78

УДК 556.3:540.4 (075.8)

Рецензенты: кафедра гидрогеологии Ленинградского горного института, д-р хим. наук *Б. Н. Рыженко*

Организация-спонсор Московский геологоразведочный институт имени Серго Орджоникидзе

Крайнов С. Р., Швец В. М.

К 78 Гидрохимия: Учебник для вузов. — М.: Недра, 1992. — 463 с.: ил.

ISBN 5-247-01293-3

Изложены физико-химические основы геохимии подземных вод, описаны процессы формирования их состава. Рассмотрены геохимия питьевых, минеральных и промышленных вод, гидрогеохимическая зональность и геологическая роль подземных вод. Даны принципы гидрогеохимических поисков различных полезных ископаемых. Уделено внимание охране подземных вод от загрязнений и изменению их качества под влиянием инженерно-хозяйственной деятельности человека. Освещены научные основы и методы гидрогеохимического моделирования и прогнозирования.

Для студентов геологоразведочных вузов и факультетов, обучающихся по специальности «Гидрогеология и инженерная геология».

К 1804080000—006
043(01)—92 116—92

ББК 26.22

ISBN 5-247-01293-3

© С. Р. Крайнов, В. М. Швец,
1992

Разработка новых методов решения научных и практических задач в различных областях гидрогеологии, выполнение больших объемов разнообразных гидрогеологических производственных работ требуют все более полных знаний по основным направлениям гидрогеологии, среди которых важное место занимает гидрогеохимия. Быстрый рост потребления подземных вод для различных нужд народного хозяйства, вовлечение в сферу использования солоноватых, соленых вод и рассолов приводят к повышению требований к их качественной характеристике.

Курс «Гидрогеохимия» дает основы тех знаний, которые необходимо иметь инженеру-гидрогеологу для решения разнообразных задач, связанных с изучением химического состава подземных вод.

Без глубоких знаний вещественного состава подземных вод, процессов его формирования и изменения под влиянием естественных и искусственных факторов в настоящее время невозможно серьезно решить практически ни одного вопроса гидрогеологии. Среди этих вопросов следует назвать поиски, разведку и эксплуатацию месторождений пресных и солоноватых подземных вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения и орошения; более полное комплексное использование промышленных теплоэнергетических вод; углубленное изучение минеральных лечебных вод; дальнейшую разработку и внедрение гидрогеохимического метода поисков рудных и нефтегазовых месторождений; развитие нового перспективного метода подземного выщелачивания для разработки месторождений полезных ископаемых; прогноз как естественных гидрогеохимических процессов и явлений, так и возникающих в результате инженерно-хозяйственной деятельности человека. Без гидрогеохимических знаний нельзя решать современные экологические вопросы охраны подземных вод, поскольку цель такой охраны — сохранение подземных вод оптимального химического состава и поэтому гидрогеохимические исследования являются ведущими в комплексе эколого-гидрогеологических работ.

Все эти вопросы могут решаться на высоком научно-методическом уровне, если специалисты овладеют всеми имеющимися средствами и методами современной геохимии подземных вод. Поэтому целью настоящего учебника является систематическое изложение курса гидрогеохимии, введенного в типовые учебные планы вузов.

При написании учебника авторы использовали многолетний опыт преподавания этой дисциплины в Московском геологораз-

ведочном институте, отечественный и зарубежный опыт гидрогеохимических исследований, а также результаты собственных работ в области геохимии подземных вод. В книге помимо традиционных вопросов большое внимание уделено новым методам гидрогеохимии, которые позволяют получать количественное решение многих важных научных и прикладных задач гидрогеологии. Среди этих методов прежде всего следует назвать компьютерное геохимическое моделирование, основанное на использовании достижений химической термодинамики, физико-химической гидродинамики и кинетики, дающих возможность создавать принципиальные количественные модели гидрогеохимических систем.

Главы 2—8 и 15 написаны С. Р. Крайновым, глава 1 — В. М. Швецом, главы 9—14, введение и заключение — совместно.

Авторы полагают, что настоящий учебник необходим не только студентам, но и гидрогеологам, геологам, геохимикам и другим специалистам, использующим в своих исследованиях знания о геохимии подземных вод. Авторы будут признательны всем лицам и организациям за замечания и пожелания, которые можно присылать в Московский геологоразведочный институт по адресу: 117873, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23, кафедра гидрогеологии.

Геохимия подземных вод (гидрогеохимия) — сравнительно молодая научная отрасль, родившаяся на стыке гидрогеологии и геохимии и входящая в цикл геологических наук. Становление и развитие гидрогеохимии связаны с именем выдающегося ученого-естествоиспытателя акад. В. И. Вернадского, который впервые научно сформулировал содержание геохимии природных вод в докладе, прочитанном в 1929 г. в Российском минералогическом обществе, «О классификации и химическом составе природных вод».

Гидрогеохимия изучает вещественный состав подземных вод, процессы его формирования, историю и миграцию химических элементов в подземной гидросфере. Задачи геохимического изучения подземных вод в наши дни чрезвычайно разносторонни. Они включают изучение геохимической истории подземных вод как природного явления, играющего исключительно большую роль в жизни человека, в истории земной коры и особенно подземной части биосферы. Еще акад. А. П. Карпинский — первый президент АН СССР — в 1931 г. говорил, что вода — это самое драгоценное полезное ископаемое на Земле. Гидрогеохимия дает объективную оценку качества подземных вод с точки зрения их целевого использования как питьевых и технических, лечебных минеральных, промышленных и термальных вод. Гидрогеохимия изучает подземные воды как фактор формирования, разрушения и поисковый признак месторождений различных полезных ископаемых — цветных и редких металлов, нефти, газа и др., как фактор, определяющий инженерно-геологические свойства горных пород и среду нахождения инженерных сооружений. В последние годы данные геохимии подземных вод активно используются в качестве предвестников землетрясений, как фактор литогенеза и подземной химической эрозии горных пород, как основа при решении задач региональной динамики подземных вод.

Столь широкая научная и практическая проблематика гидрогеохимических исследований исходит из особой роли природных вод в истории Земли, о чем писал В. И. Вернадский в своем фундаментальном труде «История природных вод» [3]. В этой работе В. И. Вернадский систематизировал накопленный к 30-м годам фактический материал по химическому и газовому составу подземных вод, взяв за основу классификации условия нахождения воды в природе, ее физическое состояние, концентрацию солей, газовый состав, преобладание тех или иных химических элементов. В. И. Вернадский установил также основные

компоненты природных водных растворов: сам растворитель, растворенные вещества, газы, изотопы. Он считал, что геохимическая история компонентов природных растворов должна изучаться с учетом миграции природных вод и их участия в непрерывных кругооборотах. Среди них он выделил: 1) большой гидрологический кругооборот «атмосферные воды — наземные и подземные воды континентов — морские воды; 2) влагообмен между верхними пластовыми водами и водяными парами; 3) переход иловых морских вод в пластовые воды.

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

Важнейшей теоретической проблемой гидрогеохимии является формирование химического и газового состава подземных вод. Она является составной частью основной теоретической проблемы современной гидрогеологии — формирования подземных вод, которая была предложена акад. Ф. П. Саваренским в качестве главной в проблематике созданной им Лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР (1946—1963 гг.).

Разработанные к настоящему времени теоретические основы гидрогеохимии используются при решении многих прикладных гидрогеохимических задач. Среди них, прежде всего, следует назвать оценку качества питьевых и технических подземных вод, так как общая минерализация и содержание в них тех или иных компонентов существенно влияют на возможный характер их использования и оценку ресурсов. В настоящее время ГОСТ нормирует многие макро- и микрокомпоненты подземных питьевых вод, что увеличивает значимость гидрогеохимических исследований в проблеме питьевых вод. Задача этих исследований — не только контроль за качеством подземных вод на различных стадиях гидрогеологических работ, но и прогнозирование

ние этого качества при различных режимах эксплуатации месторождений подземных вод. Все эти вопросы, особенно в связи с необходимостью охраны подземных вод от загрязнения, приобретают все большее значение в *геохимии питьевых подземных вод*.

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

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

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

Особо следует отметить важную роль геохимии подземных вод в решении проблем *экологии*, при оценке степени загрязнения геологической среды и ее охраны. Одна из важнейших задач такой охраны — сохранение оптимального для использования в различных целях химического состава подземных вод. Поэтому гидрогеохимические исследования являются ведущими и определяющими в комплексе эколого-гидрогеологических работ.

В становлении и развитии гидрогеохимии принимали участие многие известные гидрогеологи и геохимики. Среди них прежде всего следует назвать Н. К. Игнатовича, Г. Н. Каменского, А. М. Овчинникова, Е. В. Посохова, М. Е. Альтовского,

П. А. Удодова, А. П. Виноградова, М. Г. Валяшко, Н. И. Толстихина, И. К. Зайцева, Ф. А. Макаренко, А. А. Бродского, В. В. Иванова и многих других.

Крупный вклад в развитие гидрогеохимии внес Н. К. Игнатович, который впервые сформулировал понятие о *гидрогеологической зональности* как об основном гидрогеологическом законе. В своих статьях начала 40-х годов и обобщающей монографии «Гидрогеология Русской платформы» (1948 г.) он отчетливо показал зависимость гидрогеохимической зональности от гидрогеодинамических особенностей гидрогеологических структур. Работы Н. К. Игнатовича послужили импульсом в развитии региональной гидрогеохимии, радиогидрогеологии, нефте- и рудопоисковой гидрогеохимии, учения о геологической деятельности подземных вод при образовании месторождений полезных ископаемых.

Работы Г. Н. Каменского были направлены на изучение генезиса подземных вод, включая их вещественный состав [14]. В учении о генетических типах подземных вод он учитывал комплекс генетических процессов как геохимического, так и гидрогеодинамического характера. Используя понятия А. Е. Ферсмана о генетических циклах в геохимии, Г. Н. Каменский в 1947 г. выделил следующие генетические циклы в истории подземных вод:

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

2) морской или осадочный, связанный с проникновением морских вод в процессе осадконакопления и в дальнейшем с процессами диагенеза осадков и метаморфизации заключенных в них вод;

3) метаморфический и магматический, к которым относятся процессы формирования глубоких вод, связанные с термальным, динамическим и региональным метаморфизмом, а также магматическими процессами. Идеи о генетических циклах в гидрогеологии Г. Н. Каменский развивал в своих работах по региональной гидрогеологии, динамике и режиму подземных вод, их поискам и разведке.

Крупный шаг вперед в развитии многих направлений гидрогеохимии был сделан А. М. Овчинниковым. Его монография по минеральным водам (1947 г.) в течение многих лет являлась единственным пособием для студентов вузов при изучении ими основ гидрогеохимии. Во втором издании этой книги (1963 г.) были приведены главные положения теории растворов, рассмотрены основные процессы формирования минерального и газового состава подземных вод, дана систематизация ионного

и газового состава, показано влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию химических элементов, описаны закономерности формирования различных типов минеральных вод. В следующей крупной работе А. М. Овчинников [31] систематически изложил основное содержание курса гидрогеохимии, который он в течение многих лет читал во МГРИ. В этой монографии рассмотрены гидрогеохимическая зональность водонапорных систем, условия и факторы миграции химических элементов в подземных водах, процессы формирования их химического состава, изложены основы методики гидрогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых и составления гидрогеохимических карт. Большое внимание в работе уделено гидрогеохимической характеристике почти 20 химических элементов, наиболее характерных для состава подземных вод месторождений полезных ископаемых (нефть и газ, соли, черные, цветные и редкие металлы).

Следует отметить, что геохимия подземных вод в 40—60-е годы наибольшее развитие получила при изучении минеральных лечебных вод, так как их бальнеологическое воздействие на организм человека обязано вещественному составу этих вод. Наряду с А. М. Овчинниковым геохимией минеральных вод занимались В. В. Иванов, Л. А. Яроцкий, Н. И. Толстихин, Е. В. Посохов и др. [13, 31, 34].

В нашей стране гидрогеохимия развивается в основном в ведущих учебных и научных центрах, где создавались свои научные школы и разрабатывались новые перспективные направления гидрогеохимии. Следует упомянуть ленинградскую школу гидрогеохимиков (ЛГИ, ЛГУ, ВСЕГЕИ), развивающую региональную гидрогеохимию, гидрогеохимические поиски месторождений, изучающую гидрогеохимические процессы (Н. И. Толстихин, И. К. Зайцев, В. С. Самарина, Г. Б. Свешников, В. А. Кирюхин, Е. А. Басков, Е. Е. Белякова, А. И. Коротков и др.).

Гидрогеохимическая школа ВСЕГИНГЕО, где в 1955 г. был создан отдел геохимии подземных вод, развивает вопросы формирования химического состава подземных вод, органической гидрогеохимии, компьютерного моделирования гидрогеохимических явлений; решает различные прикладные проблемы — оценка качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, прогнозы химического состава этих вод, разработка гидрогеохимического метода полезных ископаемых, методы использования промышленных вод и др. (А. А. Бродский, М. Е. Альтовский, С. И. Смирнов, Г. А. Соломин, И. Ю. Соколов и др.).

Томская школа гидрогеохимиков успешно разрабатывает различные вопросы гидрогеохимии применительно к условиям Сибири (П. А. Удодов, С. Л. Шварцев, Е. В. Пиннекер, В. М. Матусевич, Г. М. Рогов, Н. М. Рассказов и др.).

Необходимо назвать также гидрогеохимические школы МГУ (О. К. Ланге, К. Е. Питьева и др.), Новочеркасского политехнического института (Е. В. Посохов, А. И. Гавришин, В. Г. Попов и др.), Геологического института АН СССР (А. В. Щербаков, В. И. Кононов, В. П. Зверев и др.), Института гидрогеологии и гидрофизики АН КазССР (Ж. С. Сыдыков) и др.

Очень активно развиваются гидрогеохимические исследования за рубежом. В связи с возрастающим значением проблемы качества подземных вод и ее ролью в решении экологических проблем в развитых странах центр гидрогеологии за последние 20—30 лет активно перемещался в сторону изучения формирования химического состава, особенно в условиях техногенеза. В то же время за рубежом всегда очень активно велись и активно ведутся в настоящее время исследования по количественному изучению геохимических процессов с конечной целью воплощения этих процессов в таких моделях и алгоритмах, которые позволяют моделировать гидрогеохимические явления на ЭВМ с различными конечными целями.

Среди зарубежных исследователей надо прежде всего отметить крупного ученого Р. В. Гаррелса, которым написаны прекрасные книги, обосновавшие применение методов химической термодинамики в геохимических исследованиях. Следует назвать также Дж. Дривера [10], Г. Хелгесона, Т. Пачеса, А. Трасделла, Дж. Хема, Р. Бернера, Д. Пламмера и других, которые заложили основы количественного познания процессов, составляющих основу гидрогеохимических явлений. Количественное изучение геохимических процессов за рубежом всегда сопровождалось постоянной работой по получению количественных параметров, характеризующих эти процессы и позволяющих рассчитывать их. В этом отношении мы должны отметить работы Р. Смита, А. Мартелля, Г. Хелгесона, Д. Нордстрема, К. Питцера, которыми созданы фундаментальные справочные монографии, а также предложены способы вычисления термодинамических параметров, необходимых для расчета, интерпретации и прогноза гидрогеохимических явлений.

Исторически развитие гидрогеохимии включает два последовательных этапа. Первый этап характеризуется накоплением эмпирического материала, характеризующего изменения химического состава подземных вод под влиянием различных геологических ситуаций и процессов. В результате работ этого этапа были разработаны основы региональной гидрогеохимии, сформулированы принципы геохимической зональности подземных вод в геологических структурах, получены материалы о распространении большого числа химических элементов и органических веществ в подземных водах. Получены совершенно новые данные о химическом и газовом составе подземных вод. Прежде всего это связано: 1) с большим объемом глубокого бурения

(особенно в нефтегазоносных областях), в результате которого получена качественно новая информация о химическом составе подземных вод глубоких зон земной коры; 2) с применением новых аналитических методов для изучения химического и газового состава подземных вод. В результате получены сведения о распределении в подземных водах большого числа (~80) химических элементов, органических веществ, микрофлоры и газов. Все эти материалы послужили основой для перевода гидрогеохимии на качественно новый этап, характеризующийся количественным познанием процессов формирования химического состава подземных вод.

Начало второго этапа относится к середине 60-х годов, когда в гидрогеохимии стали использовать теорию и методы точных наук — химической термодинамики и физико-химической гидродинамики для интерпретации и прогноза гидрогеохимических явлений. На этом этапе на смену эмпирическому качественному подходу к анализу гидрогеохимических явлений пришли новые средства и методы, позволяющие количественно оценивать и прогнозировать их на основе методов точных фундаментальных наук. В настоящее время интенсивно внедряются такие методы и средства в гидрогеохимию и это позволяет получать количественные решения важнейших теоретических и прикладных задач гидрогеологии. Основой всех таких количественных решений является важное методологическое положение о характере связи физических, химических и геологических процессов при формировании химического состава подземных вод. Оно формулируется следующим образом: *в гидрогеохимии все процессы определяются количественными законами точных фундаментальных наук (физики и химии), а внешняя геологическая среда определяет граничные условия осуществления и протекания этих процессов.*

Осознание этого положения привело к тому, что в последние 20—30 лет в СССР и за рубежом происходило активное нарастание темпов количественного познания гидрогеохимических явлений на основе методов химической термодинамики, физико-химической гидродинамики и кинетики. Имеются различные конечные задачи такого количественного изучения процессов формирования химического состава подземных вод, начиная от оценки качества подземных вод и кончая установлением геологической роли подземных вод и прогноза их рудообразующей деятельности. Но в значительной степени такое количественное изучение геохимических процессов формирования химического состава подземных вод связано с необходимостью решения экологических проблем, которые в большинстве стран в настоящее время приобрели жизненно важное значение. В своей сущности гидрогеохимия является научной основой экологических проблем, поскольку одна из основных задач современных экологи-

ческих исследований — сохранение природных вод оптимального для их использования химического состава.

В итоге количественного познания гидрогеохимических явлений на основе методов точных наук созданы количественные модели геохимических процессов, реализация которых с помощью ЭВМ в настоящее время позволяет решать различные гидрогеохимические проблемы — от прогноза изменения химического состава подземных вод до выполнения различных вычислительных экспериментов для управления качеством этих вод. В гидрогеохимии разработано большое число алгоритмов и программных средств для решения этих проблем.

Будущее в геохимии подземных вод принадлежит специалистам, умеющим сочетать познания в классической геологии и гидрогеологии с умением использовать методы точных наук и ЭВМ в качестве инструмента углубленного и объективного изучения гидрогеохимических явлений. Необходимость такого сочетания становится особенно понятной, если вспомнить, что, применяя методы точных наук, мы оперируем с моделями, представляющими часто упрощенное, учитывающее лишь часть причинно-следственных связей, отражение вероятностно-детерминированной гидрогеохимической реальности. Между тем, гидрогеохимические процессы протекают в сложных многокомпонентных системах, а сами гидрогеохимические явления обладают по сравнению с упрощенными модельными физико-химическими системами значительно большей неопределенностью. Отсюда возникает необходимость творческого подхода к изучаемым явлениям и уяснения того факта, что главным критерием достоверности наших выводов и прогнозов является практика.

Глава I

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ — СЛОЖНЫЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

1.1. СТРУКТУРА ВОДЫ И ЕЕ АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

С физико-химической точки зрения подземные воды представляют собой водные растворы, состоящие из воды и растворенных веществ. Существует целый ряд представлений о структуре воды и водных растворов.

Структура молекулы воды. С современных позиций форма молекулы воды H_2O может быть представлена в виде электронного облака (рис. 1.1). Атом кислорода расположен в его центре, а два атома водорода с положительными зарядами — в противоположных углах нижней грани условного куба. Угол между электронными орбиталями атомов водорода составляет 105° . Расстояние между атомами кислорода и водорода $\sim 0,1$ нм. Известно, что атом кислорода имеет восемь электронов, два электрона находятся вблизи его ядра, два связываются в молекуле воды с атомами водорода, а две неподеленные пары электронов образуют ветви, протягивающиеся к углам верхней грани куба. Структуру молекулы воды можно представить в виде тетраэдра (рис. 1.2), в центре которого находится ядро атома кислорода, на двух вершинах — положительно заряженные атомы водорода и на двух других вершинах — по два неподеленных электрона. Молекула воды чрезвычайно устойчива, так как атомы кислорода и водорода связаны друг с другом ковалентно ($H-O$). Указанное распределение положительного и отрицательного зарядов в молекуле воды обуславливает большой дипольный момент молекулы воды, что имеет важное значение при взаимодействии молекул друг с другом и с растворенными веществами.

Каждая молекула воды взаимодействует с четырьмя соседними молекулами в вершинах электронных орбиталей (или в вершинах условного тетраэдра) путем электрического взаимодействия между водородом одной молекулы и неподеленной парой электронов — другой ($O-H \dots O$). Таким образом возникают водородные связи между молекулами воды, энергия которых составляет ~ 19 кДж/моль, а длина связи (расстояние между атомами кислорода двух соседних молекул) — $0,3$ нм (рис. 1.3).

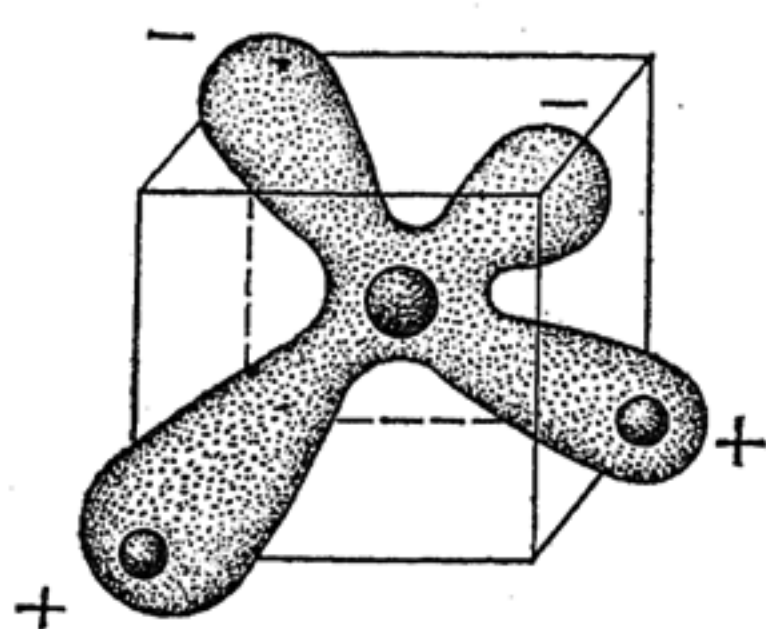


Рис. 1.1. Электронное облако молекулы воды

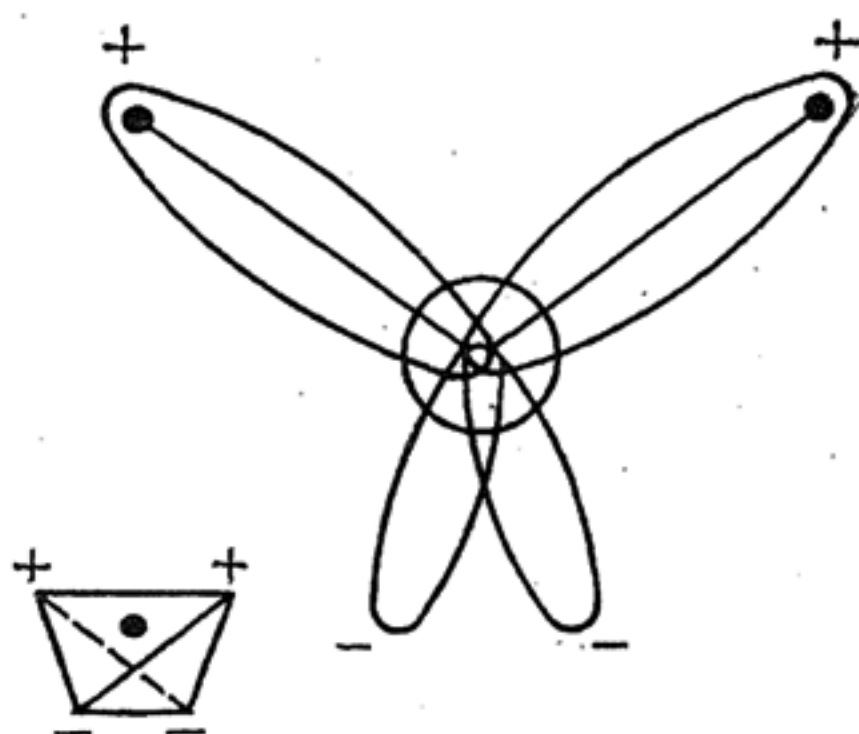


Рис. 1.2. Электронные орбитали и тетраэдрическая структура молекулы воды

Межмолекулярные структуры воды. Водородные связи между молекулами воды и возникающие пространственные структуры молекул определяют межмолекулярную структуру воды, которая и служит одной из причин ее аномальных свойств. Наиболее простой структурой обладает парообразная вода, состоящая из мономеров, т. е. одиночных молекул H_2O . Чтобы превратить воду в пар, требуется затратить много энергии. При этом разрываются все водородные межмолекулярные связи.

Иную структуру имеет лед. В ней каждый атом кислорода молекулы воды находится в центре тетраэдра, образуемого четырьмя атомами кислорода соседних молекул (рис. 1.4). При этом каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ее ближайшими соседями, находящимися в вершинах тетраэдра: две связи $\text{H}-\text{O}$ направлены в сторону неподеленных пар электронов атома кислорода у двух соседних молекул, образуя две водородные связи $\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$. И каждая неподеленная пара электронов атома кислорода направлена к связям $\text{H}-\text{O}$ двух других соседних молекул воды, образуя еще две водородные связи $\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$. Таким образом, структура льда представляет собой тетраэдрическую ажурную решетку. Расстояния между атомами кислорода в этой решетке больше размера единичной молекулы (0,3 и 0,1 нм), что обуславливает наличие пустот и каналов. При таянии льда и последующем повышении температуры такая «льдистая» структура постепенно разрушается и наряду с частично сохранившимся каркасом появляются неупорядоченные молекулы воды, которые могут заполнить пустоты. При этом энергии затрачивается значительно меньше, чем при испарении воды, так как разрушаются не все межмолекулярные связи (не более 20%). Следовательно,

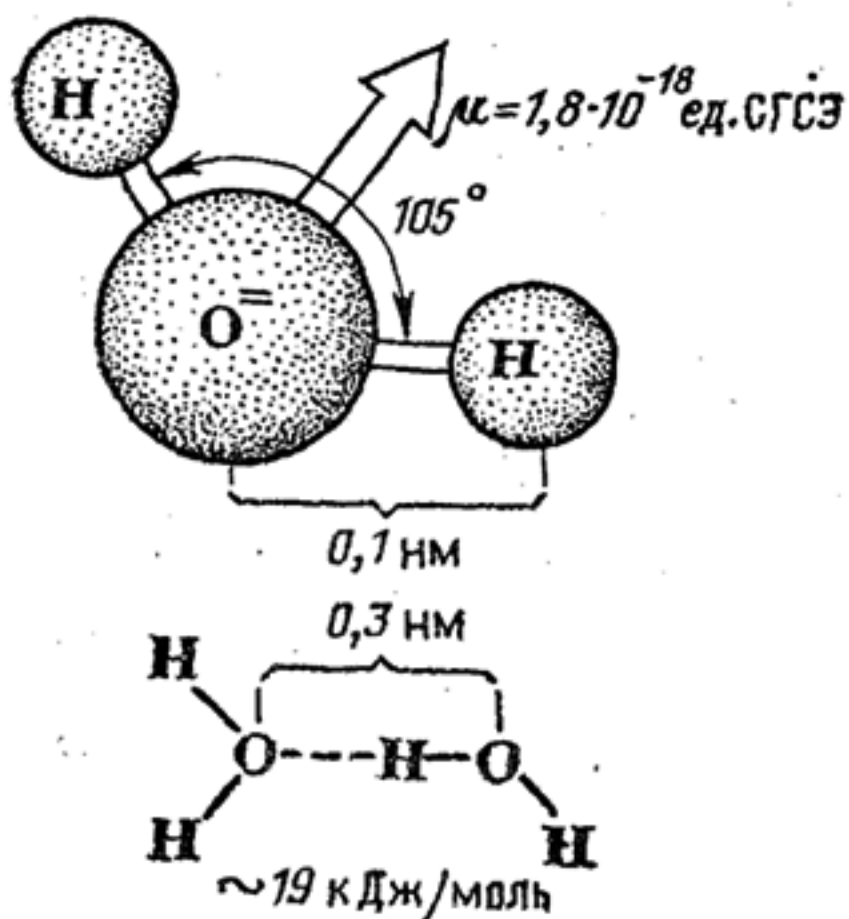


Рис. 1.3. Схематическое изображение структурных особенностей молекулы воды и водородной связи

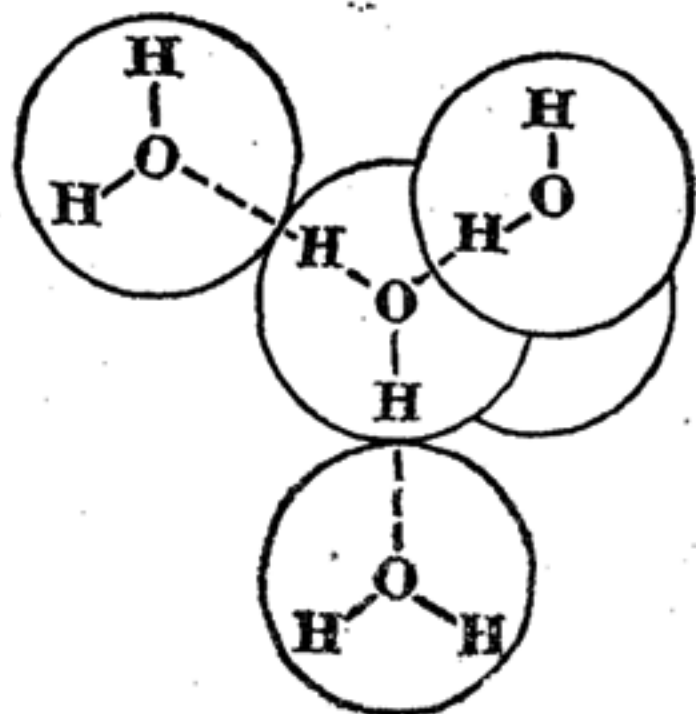


Рис. 1.4. Тетраэдрическая решетка льда

В такой воде с температурой около 0°C в основном сохраняется льдоподобная структура.

Известный советский физико-химик О. Я. Самойлов подчеркивал, что ажурная решетка льда при его плавлении уплотняется за счет заполнения пустот молекулами воды, которые трансляционно (скачкообразно) перемещаются из прежнего положения равновесия в каркасе. Плотность жидкой воды вследствие этого увеличивается. Эти взгляды хорошо объясняют аномалию льда — его меньшую плотность по сравнению с жидкой водой.

О структуре жидкой воды в настоящее время нет единой точки зрения [41]. Существуют различные ее модели — модель малых агрегатов молекул воды, модель пустот, смешанные модели разновидностей молекулы воды, модель льдоподобных кластеров, «мерцающих» кластеров и др. Большое внимание в последние годы привлекает модель искаженных водородных связей, в соответствии с которой в жидкой воде, как и во льду, сохраняется тетраэдрический порядок в расположении молекул и наблюдается лишь небольшое изменение расстояний между молекулами воды (или их радиуса). Считается, что модели искаженных водородных связей находятся в согласии с большинством известных экспериментальных данных о структуре воды.

Аномальные физические свойства воды. Именно строением молекулы воды и особенностями ее структуры объясняются многие аномалии воды и ее уникальность как растворителя (табл. 1.1).

Растворенные в воде вещества изменяют ее структуру и свойства, заполняя пространство внутри кристаллической решетки.

Таблица 1.1. Аномальные физические свойства жидкой воды (по [41] с добавлениями)

Свойства	Сравнительная характеристика
Теплоемкость (удельная теплоемкость 4,19 Дж) Скрытая теплота плавления (0,3 кДж/г) Скрытая теплота испарения (2,3 кДж/г) Тепловое расширение (температура максимальной плотности для чистой воды 4 °С)	Наиболее высокая среди всех твердых и жидких веществ, за исключением NH ₃ Наиболее высокая, за исключением NH ₃ Наиболее высокая из всех веществ
Поверхностное натяжение Растворяющая способность	Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солености. С понижением температуры до 0 °С или повышением ее до 100 °С плотность уменьшается Наиболее высокое из всех жидкостей Вода обладает наиболее высокой диэлектрической проницаемостью, что позволяет растворять большинство веществ и в больших количествах, чем другие жидкости
Диэлектрическая постоянная	Для чистой воды — наиболее высокая из всех жидкостей, что определяет диссоциацию растворенных неорганических веществ Очень мала (10 ⁻⁷ г/моль в 1 л ионов H ⁺ и OH ⁻)
Электролитическая диссоциация	Наиболее высокая из всех жидкостей Относительно велика С увеличением солености воды плотность увеличивается: от 1 г/см ³ при M=1 г/кг до 1,262 г/см ³ при M=300 г/кг
Теплопроводность Прозрачность Плотность	

ки воды. Так, электропроводность растворов обычно возрастает в десятки тысяч раз, что объясняется появлением в воде ионов. В соленой воде снижается температура ее замерзания: морская вода замерзает при температуре минус 1,9 °С, а близкий к насыщению раствор CaCl₂ — при минус 36 °С.

С увеличением давления вязкость воды уменьшается, что обеспечивает ее подвижность в глубоких водоносных горизонтах с высокими пластовыми давлениями.

1.2. СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Академик В. И. Вернадский считал природные воды сложными водными растворами. В их составе выделяются: макро- и микрокомпоненты, газы, органические вещества, микроорганизмы (живое вещество). Большое значение имеют изотопы химических элементов как самой воды, так и растворенных веществ. В настоящее время в подземных водах различными методами анализа определяется 85 (из 105) химических элементов табли-

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1							H ₁ ⁶	He ₂ ⁴
2	Li ₃ ⁵	Be ₁ ⁵	B ₁ ⁵	C ₁ ⁵	N ₁ ⁵	O ₁ ⁶	P ₁ ⁵	Ne ₂ ⁶
3	Na ₁ ⁵	Mg ₁ ⁵	Al ₁ ⁵	Si ₂ ⁶	P ₁ ⁵	S ₁ ⁶	Cl ₁ ⁵	Ar ₂ ⁶
4	K ₃ ⁵	Ca ₃ ⁵	Sc ₅ ⁶	Ti ₅ ⁶	V ₁ ⁵	Cr ₁ ⁶	Mn ₁ ⁵	Fe ₁ ⁵
								Co ₂ ⁵
								Ni ₂ ⁵
5	Rb ₃ ⁵	Sr ₁ ³	Y ₅ ⁶	Zr ₅ ⁵	Nb ₅ ⁵	Mo ₁ ⁵	Tc ₂ ⁵	Ru ₆ ⁶
								Rh ₆ ⁶
								Pd ₆ ⁶
6	Cs ₃ ⁵	Ba ₄ ⁵	La ₅ ⁶	Hf ₆ ⁶	Ta ₄ ⁵	W ₄ ⁵	Re ₅ ⁵	Os ₆ ⁶
								Ir ₆ ⁶
								Pt ₆ ⁶
7	Fr ₁ ⁴	Ra ₁ ⁴	Ac ₄ ⁵	Ku ₁ ⁵				

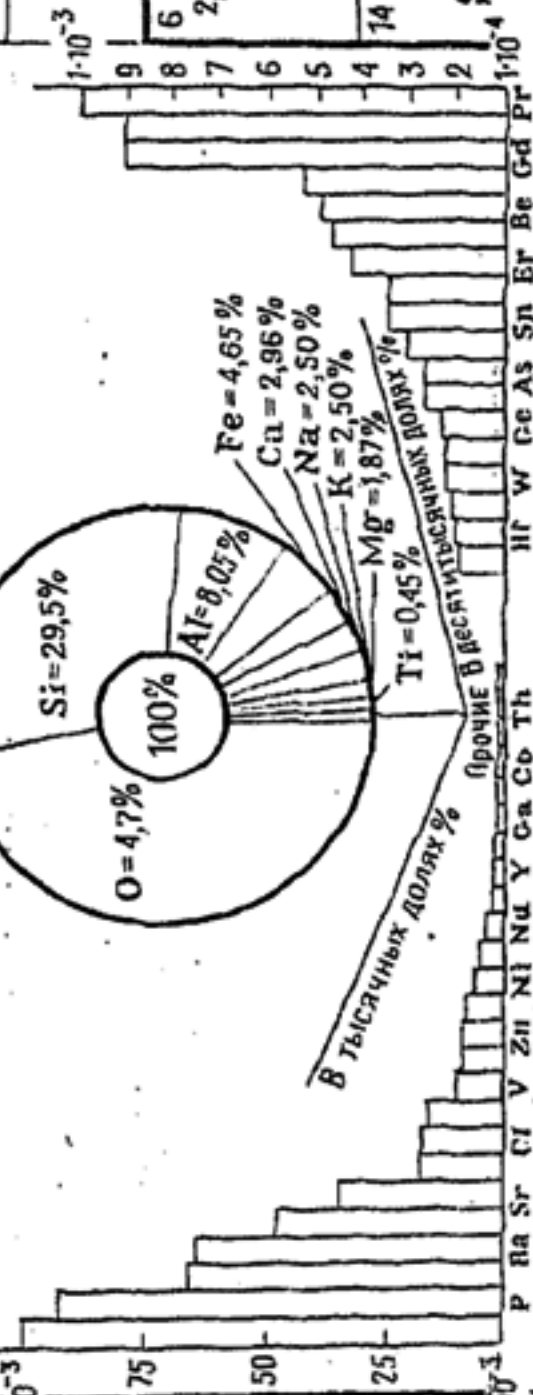
ЛАНТАНОИДЫ

ЛАНТАНОИДЫ													
Ce ₅ ⁶	Pr ₆ ⁶	Nd ₅ ⁵	Pm ₆ ⁶	Eu ₅ ⁵	Gd ₅ ⁵	Tb ₆ ⁶	Dy ₆ ⁶	Ho ₆ ⁶	Er ₆ ⁶	Tm ₆ ⁶	Yb ₆ ⁶	Lu ₆ ⁶	
АКТИНОИДЫ													
Th ₅ ⁵	Pa ₄ ⁵	U ₁ ⁴	Np ₄ ⁵	Pu ₄ ⁵	Am ₅ ⁵	Cm ₅ ⁵	Bk ₆ ⁶	Cf ₆ ⁶	Es ₆ ⁶	Fm ₆ ⁶	Md ₆ ⁶	(No) ₆ ⁶	(Lr) ₆ ⁶

Рис. 1.5. Химические элементы подземных вод: 1 — нормируемые; 2 — «Вола питьевая»; 3 — используемые при поиске месторождений полезных ископаемых; 4 — перспективные для добычи из подземных вод; 5 — исследуемые в подземных водах

ВОД:
1 — нормируемые
ГОСТом «Вола питьевая»;
2 — биологически активных в минеральных лечебно-столовых и лечебных питьевых водах; 3 — добываемые из подземных вод в промышленных масштабах; 4 — перспективные для добычи из подземных вод; 5 — исследуемые в подземных водах

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	0		
1	H															2 He		
2	Li	Be	B										C	N	O	9 F	10 Ne	
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	17 Cl	18 Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	35 Br	36 Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	53 J	54 Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	85 At	86 Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ku														
Li	Химические элементы, известные в земной коре																	
Fr	Искусственные элементы																	
58 $7 \cdot 10^{-3}$	Порядковый номер Кларк в литосфере																	



Прочие в десятичных долях

H F W Ge As Sn Br Be Gd Pt
 Ti Mo Eu Ho Br Ta Cs To Sm

цы Менделеева, характеризующих общий химический тип воды, ее свойства и имеющих то или иное научное и практическое значение (рис. 1.5).

В соответствии с ГОСТом 14403—72 природные воды по величине минерализации делят на следующие группы: пресные (до 1 г/кг), солоноватые (от 1 до 25 г/кг), соленые (от 25 до 50 г/кг) и рассолы (выше 50 г/кг)*. В свою очередь рассолы, по И. К. Зайцеву, делят на: весьма слабые (менее 70 г/кг), слабые (70—140 г/кг), крепкие (140—270 г/кг), весьма крепкие (270—350 г/кг) и сверхкрепкие (более 350 г/кг).

1.2.1. Неорганические (минеральные) вещества

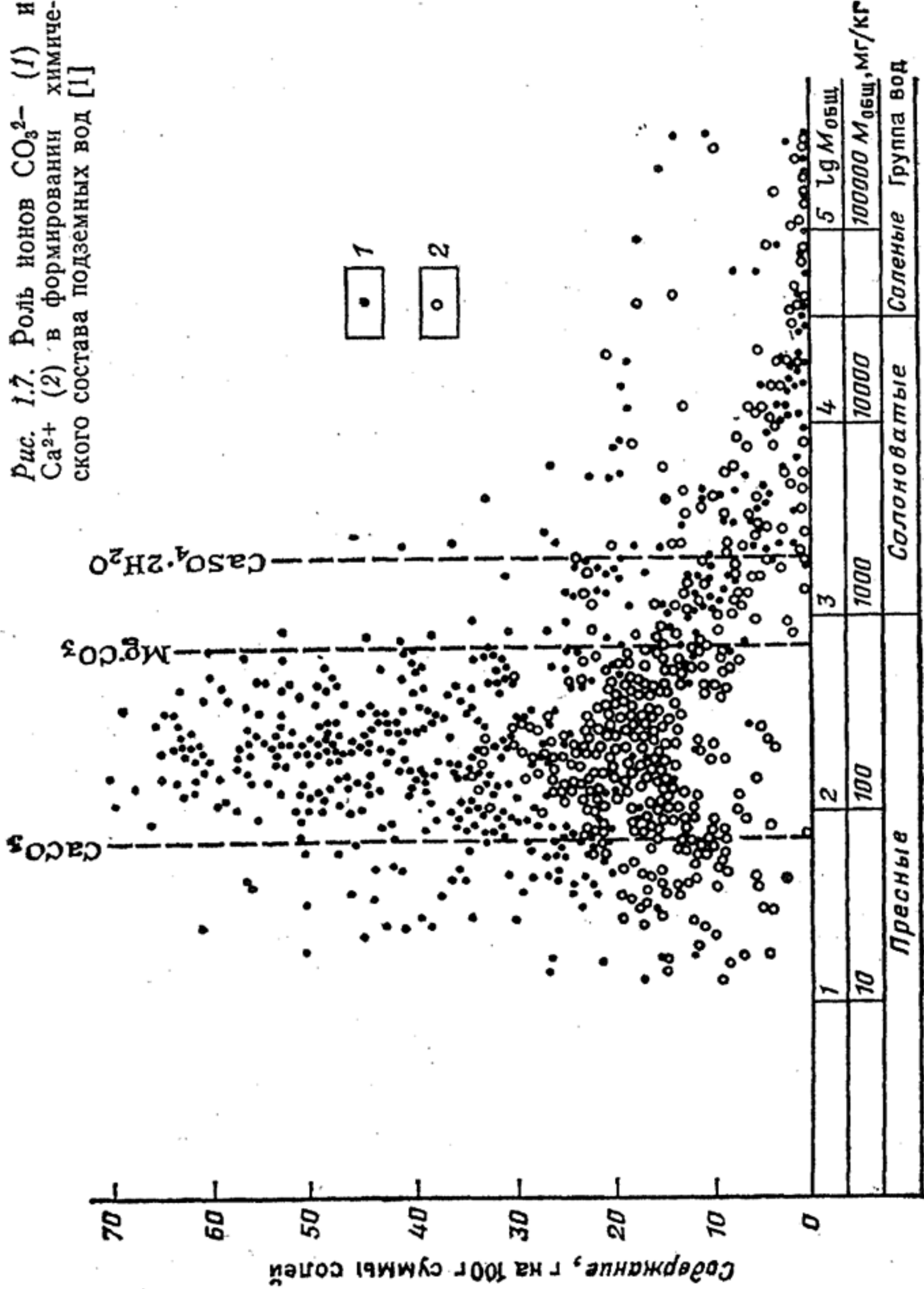
Состав растворенных в подземных водах природных соединений определяется прежде всего составом литосферы и распространенностью отдельных составляющих ее элементов (рис. 1.6). Распространенность и содержание минеральных веществ в подземных водах различны, в связи с чем среди них выделяются макро- и микрокомпоненты.

Макрокомпоненты определяют химический тип воды, ее общую минерализацию (сухой остаток) и название по общему химическому составу. Основными макрокомпонентами являются наиболее распространенные в земной коре катионогенные (Ca, Mg, Na, K, Fe) и анионогенные (Cl, S, C, Si) элементы. Устойчивость и возможность накопления в водах данной минерализации отдельных макрокомпонентов определяются растворимостью соединений, образованных главными катионогенными элементами с главными анионогенными. Увеличение минерализации подземных вод происходит за счет появления в растворах все более растворимых соединений (рис. 1.7, 1.8). Наиболее минерализованными (M до 760 г/л) являются сверхкрепкие хлоридные кальциевые рассолы, а наименее (M менее 10 мг/л) — ультрапресные гидрокарбонатные кальциевые и гидросиликатные кальциевые воды.

Микрокомпоненты содержатся в подземных водах, как правило, в незначительных количествах, определяемых миллиграммами, микрограммами и долями микрограммов в 1 л. Иногда их концентрации достигают количеств, соизмеримых с макрокомпонентами. В этом случае они входят в формулу химического состава воды, определяя ее общий химический тип. Многие микрокомпоненты (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Al, Be, Mo, As, Se, Sr, F и др.) должны обязательно определяться в пресной питьевой

* В практике применяется также величина 35 г/кг для разделения соленых вод и рассолов.

Рис. 1.7. Роль ионов CO_3^{2-} (1) и Ca^{2+} (2) в формировании химического состава подземных вод [1]



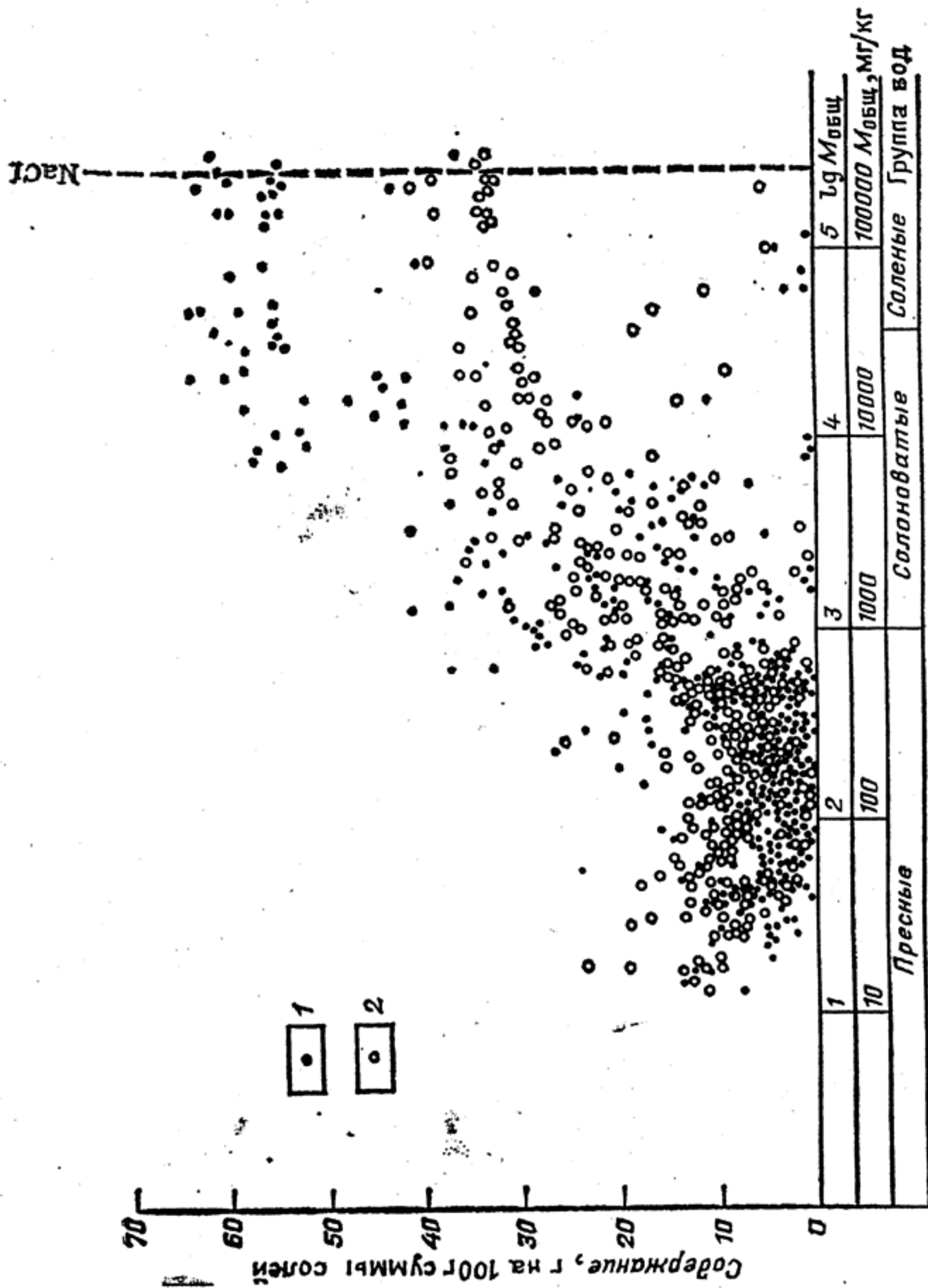


Рис. 1.8. Роль ионов Cl^- (1) и Na^+ (2) в формировании химического состава подземных вод [1]

воде в соответствии с ГОСТом «Вода питьевая», так как от них зависят токсикологические и органолептические показатели воды. При этом в этот ГОСТ включены еще не все микрокомпоненты, содержащиеся в подземных питьевых водах, хотя их повышенные концентрации, не безвредные для организма человека, формируются естественным путем и не связаны с какими-либо загрязнениями (Cd, Hg, Cr, Sn, Co, Ni, Th, В и др.).

Многие типы минеральных вод оказывают на организм человека лечебное воздействие именно благодаря содержанию в этих водах биологически активных микрокомпонентов (Fe, Br, I, B, F, As, Si). Из промышленных вод извлекаются такие микрокомпоненты, как I, Br, B, Li, Rb, Sr и др. Общее число микрокомпонентов, уже извлекаемых из подземных вод в промышленных масштабах и перспективных для извлечения в ближайшем будущем, составляет около 30. Широкое применение при гидрогеохимических поисках месторождений полезных ископаемых находят такие микрокомпоненты, как Ag, As, Au, В, Cu, F, Fe, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Ti, V, Zn, U, Ra (всего более 50 элементов). Максимальное содержание микрокомпонентов в кислых и щелочных водах рудных месторождений может достигать граммовых количеств. В кислых водах может содержаться, г/л: Al до 13, As до 1,5, Co до 3,6, Cu до 45, Fe до 47, Ni до 30, Zn до 50 и в щелочных водах Al до 1, F до 15, Si до 13.

1.2.2. Органические вещества

В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений (рис. 1.9). Компонентами органических веществ являются представители всех химических групп (углеводы, белки, липиды) и классов (карбоновые кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, эфиры), изучаемых в органической химии.

Важнейшей характеристикой водорастворенных органических веществ является величина их общего количества и содержание химических элементов, входящих в состав индивидуальных органических соединений ($C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$).

Наиболее точной характеристикой общего содержания органических веществ в подземных водах является величина $C_{орг}$. При этом важно, чтобы метод его определения учитывал все формы, виды и состояния органических веществ: истинно растворенные и коллоидные, летучие и нелетучие, кислые, основные, нейтральные и т. д. Иногда определяют $C_{орг}$ какой-либо составной части органических веществ, например, битумной $C_{орг}$ (бит), хлороформной $C_{орг}$ (хлор), нелетучей $C_{орг}$ (нелет) и др. Общее содержание органических веществ приведено в табл. 1.2.

Определение индивидуальных органических соединений в подземных водах часто затруднено из-за их низких (следы)

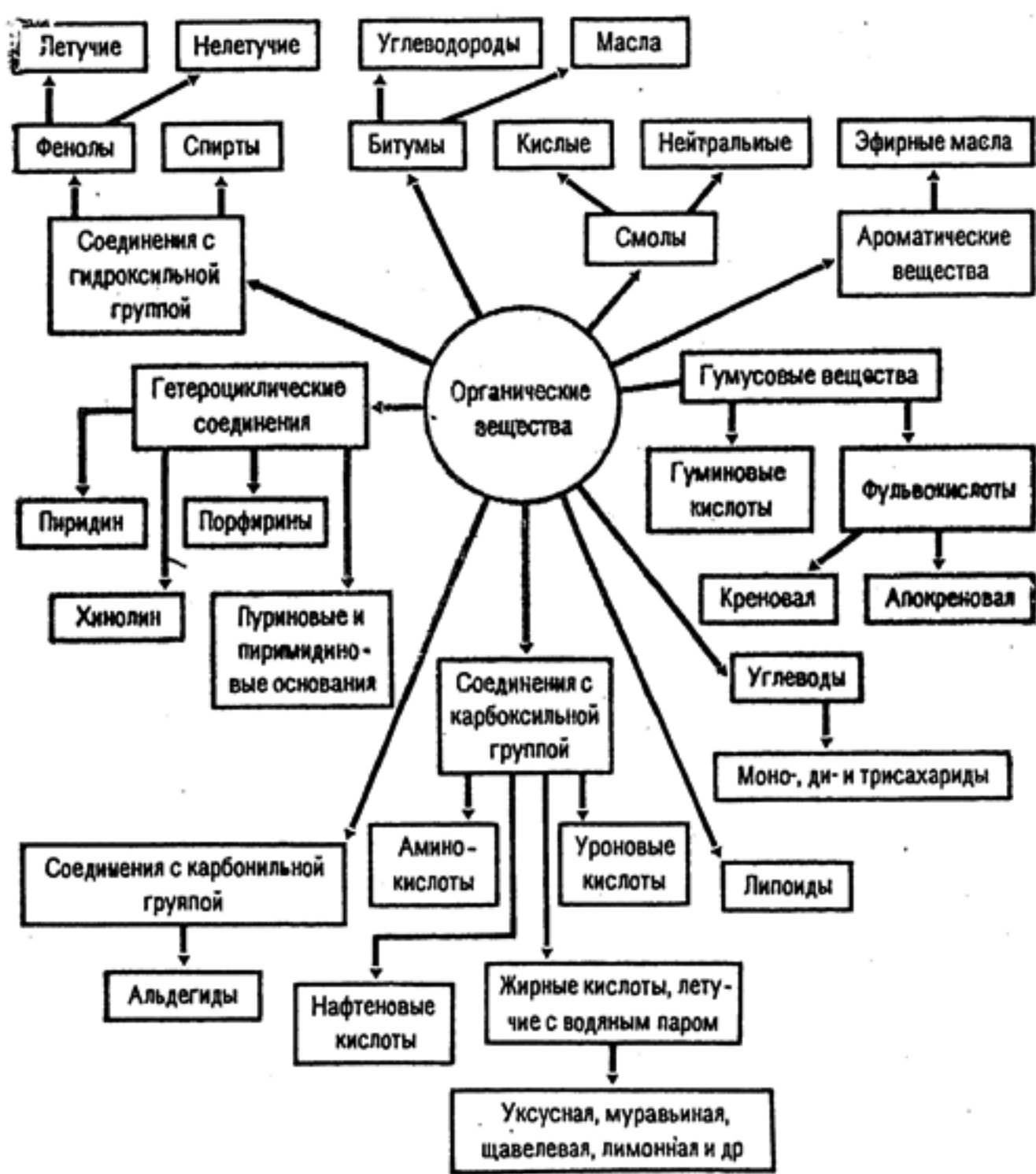


Рис. 1.9. Состав органических веществ, растворенных в подземных водах

концентраций. Поэтому широкое применение нашли методы фракционирования и концентрирования (перегонка с водяным паром, вымораживание, выпаривание, диализ, экстракция и др.), позволяющие анализировать отдельные, сконцентрированные и выделенные, группы веществ или индивидуальные соединения инструментальными количественными методами газовой хроматографии, спектроскопии и др. В настоящее время в подземных водах количественно определяют как индивидуальные органические соединения (например, различные органические кислоты — уксусную, муравьиную, масляную и др.; различные ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол и др.), так и группы соединений (например, битумы, смолы, гумусовые вещества и др.).

Большое значение в органической гидрогеохимии имеют гумусовые вещества. Среди них выделяют высокомолекулярные соединения сложного строения, такие как гуминовые кислоты и фульвокислоты. Наряду с типичными для органических кислот карбоксильными группами —COOH, обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат гидроксильные

Таблица 1.2. Среднее содержание $C_{орг}$ (общ) в различных подземных водах [43]

Подземные воды	Области	Наличие и тип месторождений горючих ископаемых	$C_{орг}$, мг/л
Грунтовые	Гумидные	Нет	35
	Аридные	»	25
Глубокие напорные	Ненефтегазоносные	»	40
		»	55
	Нефтегазоносные	Газовые	35
		Нефтяные: а) непродуктивные горизонты, б) за контуром нефтеносности, в) в контуре нефтеносности	60 110 375
		Газоконденсатные	800

(ОН), метоксильные (O—CH₃) и карбонильные (СО) группы. Это определяет активное участие гумусовых веществ в комплексобразовании. Содержание индивидуальных соединений и групп органических веществ в подземных водах изменяется в следующих пределах, мг/л:

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

Содержание и закономерности распространения органических веществ зависят от геолого-гидрогеологических, термодинамических, физико-химических и других условий [43]. Среднее содержание $C_{орг}$ в различных типах подземных вод приведено в табл. 1.2, из которой видно, что максимальное содержание органического вещества характерно для вод нефтегазовых место-

рождений, а минимальное — для грунтовых вод аридных областей. В составе органического вещества нефтяных вод преобладают летучие кислые соединения, такие, как низкомолекулярные жирные кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая и др.). Их количество максимально в водах газоконденсатных месторождений (>3000 мг/л). Во всех других водах (вне нефтегазовых месторождений) преобладают летучие нейтральные соединения — эфиры, низкомолекулярные спирты, амины, углеводы и др. Широко распространены (во всех типах подземных вод) гумусовые вещества (гуминовые кислоты и фульвокислоты), масла, смолы, высокомолекулярные кислоты, которые могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе водорастворенных органических соединений.

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

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

1.2.3. Микрофлора подземных вод

Все микроорганизмы подразделяются на микроскопические одно- и многоклеточные животные (простейшие) и растения (водоросли, бактерии, дрожжи и плесени). Размеры их составляют от долей до десятков и сотен микрометров (10^{-6} м).

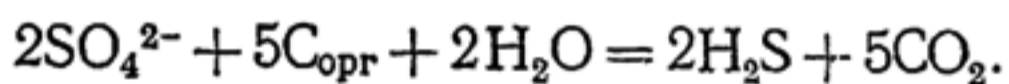
Из микроорганизмов в подземных водах наибольшее значение имеют бактерии, хотя обнаружены также микроскопические водоросли, простейшие и вирусы. К группе бактерий относится большая часть одноклеточных микробов.

Для своей жизнедеятельности бактерии используют питательные вещества, среди которых могут быть практически все органические соединения (жиры, углеводы, протеины, целлюлоза, хитин, углеводороды и др.), а также минеральные вещества,

газы и вода. Энергия для развития бактерий получается ими в процессе биологического окисления, заключающемся в переносе водородных атомов и электронов с молекул субстрата (доноров водорода) на другие вещества (акцепторы водорода).

Различают аэробные и анаэробные бактерии. Первые развиваются при наличии свободного кислорода в воде, а вторые — при его отсутствии. В последнем случае анаэробы используют сульфаты, нитраты, уголекислоту и другие кислородсодержащие вещества. Выделяют также факультативные аэробы, способные развиваться как в присутствии, так и в отсутствии свободного кислорода.

По характеру обмена веществ бактерии разделяются на автотрофные и гетеротрофные. Автотрофы в своей жизнедеятельности используют энергию фото- и хемосинтеза. При этом необходимый для построения углеродных клеток углерод они берут из CO_2 , а источником водорода для них являются или газообразный H_2 или водород, содержащийся в H_2O , H_2S , NH_3 . В геохимических процессах формирования подземных вод большее значение имеют хемоавтотрофы. Примерами результатов деятельности таких автотрофных микроорганизмов является микробиологическое восстановление S^{6+} из SO_4^{2-} в S^{2-} , т. е. в H_2S [$\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$], микробиологическое восстановление C^{4+} из CO_2 в C^{4-} , т. е. в CH_4 [$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$]. Гетеротрофы для построения своего организма нуждаются в готовых органических соединениях. Например, восстановление S^{6+} в S^{2-} с помощью деятельности гетеротрофных микроорганизмов выглядит следующим образом: -



В подземных водах распространены обе группы бактерий, но преобладают гетеротрофы.

Большинство бактерий лучше всего развивается в пределах рН от 6 до 7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильно кислых, и сильно щелочных средах ($1 > \text{pH} > 10$).

Какие же виды бактерий обнаружены в подземных водах? В грунтовых и пресных водах зоны активного водообмена артезианских бассейнов наблюдается интенсивное развитие гнилостных, сапрофитных, окисляющих фенол, денитрифицирующих, клетчатковых и метанобразующих бактерий. Слабо развиваются в этих водах бактерии, окисляющие водород, и еще слабее десульфуризирующие, тионовокислые и метаноокисляющие бактерии. Общее число бактерий изменяется от нескольких тысяч до миллиона клеток в 1 мл воды, количество микроскопических водорослей и простейших достигает сотен и тысяч в 1 л воды. Число бактерий в воде зависит, главным образом, от наличия в ней питательных веществ, в том числе органических соединений. По данным С. И. Кузнецова и др. (1962 г.), разви-

тие бактерий происходит уже при концентрации органических веществ 0,1 мг/л. В подземных водах их фактическое содержание всегда значительно выше этой величины и составляет единицы и десятки миллиграммов на литр, что вполне обеспечивает развитие бактерий питательным веществом. Чем выше содержание $C_{орг}$ в водах, тем активнее развивается в них микрофлора.

На развитие бактерий в подземных водах влияют термобарические условия. Для специфической группы термофилов нижний предел температуры, при котором возможен рост, равен 37°C , а оптимальные температуры составляют $50\text{—}60^{\circ}\text{C}$. Верхний предел температуры, при котором еще может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, равен не более 100°C , а нижний — минус 3°C .

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

Минерализация воды и ее химический состав практически мало влияют на жизнедеятельность микрофлоры. Существует ряд микроорганизмов, способных развиваться при концентрации солей до 300 г/л и более. Отмечено угнетающее влияние на рост бактерий некоторых катионов, среди которых в первую очередь следует назвать серебро, ртуть, медь, свинец и др. Содержащиеся в подземных водах бактерии выполняют большую геохимическую работу, видоизменяя химический и газовый состав вод. Например, аэробные сапрофиты (учитываемые при росте на питательной среде) разлагают легко усвояемые органические соединения белкового и углеводного характера; гнилостные бактерии, используя белковые вещества, образуют H_2S и H_2 ; денитрифицирующие бактерии восстанавливают нитраты до газообразного азота, а нитрификаторы окисляют аммиак до нитратов и нитритов; тионовокислые бактерии окисляют тиосульфаты или H_2S до сульфатов и т. д. Продуктами метаболизма бактерий могут быть также токсины, ферменты, антибиотики и др. Следует подчеркнуть, что многие развивающиеся в подземных водах бактерии являются безвредными для здоровья человека и даже участвуют в бактериальной очистке вод от загрязнения.

1.2.4. Газы

В. И. Вернадский писал, что газы и воды находятся в постоянном обмене: природная вода \rightleftharpoons природные газы. Различают сорбированные, растворенные и свободные газы. Между свободными и растворенными газами существует динамическое равновесие, которое нарушается при изменении температуры

	I						VII	VIII	
1		II	III	IV	V	VI	H	He	
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	Ar	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh Pd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Ku					

ЛАНТАНОИДЫ

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

АКТИНОИДЫ

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Рис. 1.10. Элементы, которые могут находиться в подземных водах в газообразном состоянии (обведены жирной линией и заштрихованы)

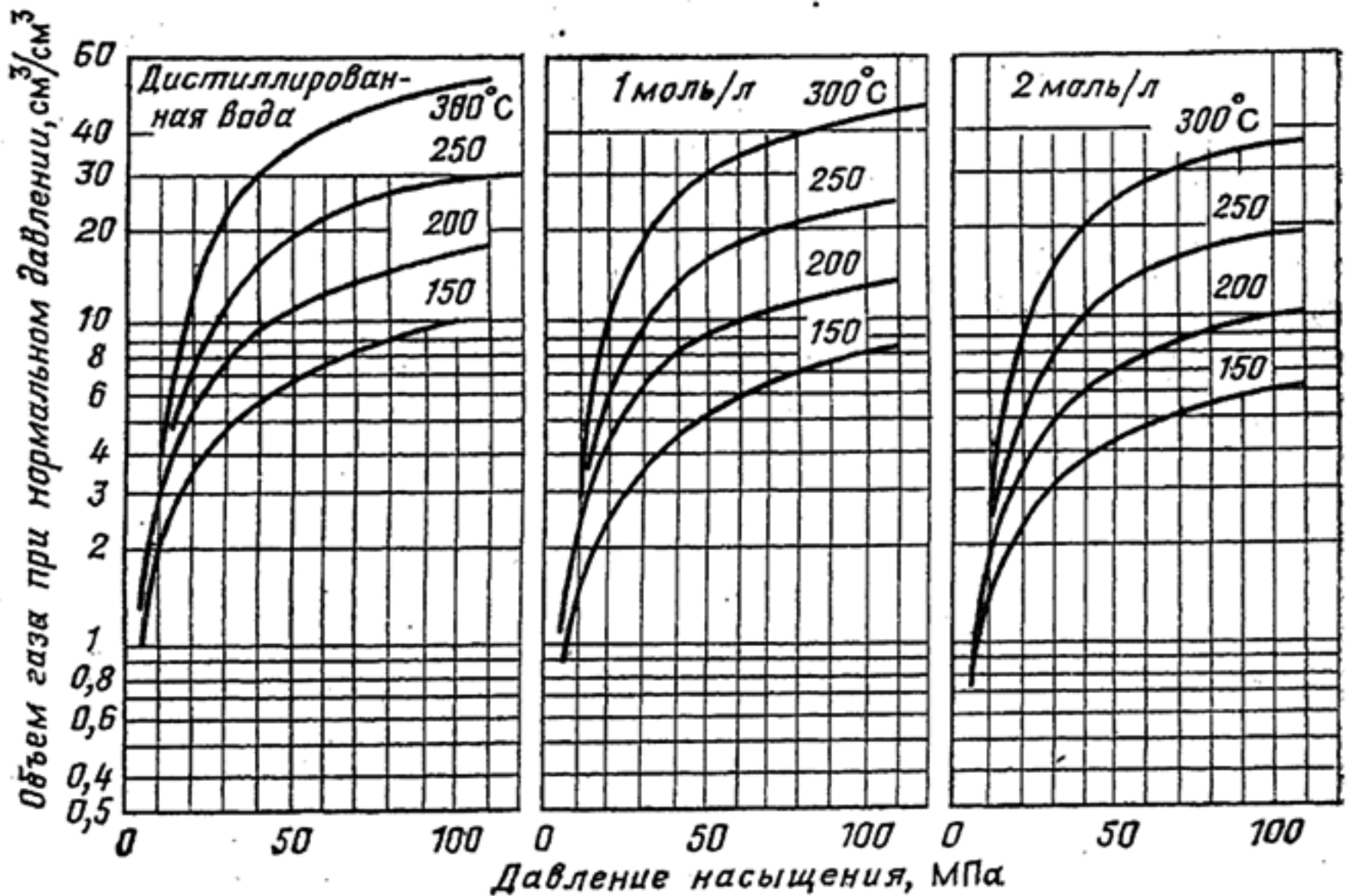


Рис. 1.11. Растворимость метана в подземных водах при различных минерализациях, температурах и давлениях насыщения

и давления. Основными газами подземных вод являются: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , C_nH_{2n+2} , H_2 , NH_3 , He , Rn , Ne , Ar , Xe , Kr (рис. 1.10).

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

Концентрация газов в подземных водах (газонасыщенность) — это объем газа, растворенный при $0^\circ C$ и нормальном давлении в одном объеме воды. Выражается в весовых единицах — числом граммов или миллиграммов газа, растворенных в 1 л воды (г/л), мг/л), и объемных единицах — числом миллилитров в 1 л воды (мл/л, cm^3/l) или числом кубометров газа на кубометр воды (m^3/m^3). Для пересчета миллилитров газа в миллиграммы нужно объем газа в миллилитрах, приведенный к нормальным условиям, умножить на коэффициент, равный *относительная молекулярная масса газа/22,414*.

Давление насыщения (или упругость) газа — это энергия (давление), которая удерживает газ в водорастворенном состоянии. В СИ выражается в мегапаскалях**.

Коэффициент растворимости газа (или бунзеновский коэффициент) — это количество газа, приведенного к $0^\circ C$ и нормальному давлению, насыщающего единицу объема жидкости при тех же условиях, но пересчитанное к давлению газа над жидкостью, равному 0,1 МПа. Практически для насыщения жидкости потребуется во столько раз больше объемов газа, во сколько раз давление больше атмосферного.

Коэффициент насыщения подземных вод газами представляет собой отношение давления газа к гидростатическому давлению воды (p_g/p_v). При давлении газа более гидростатического давления ($p_g/p_v > 1$) газ выделяется в свободную фазу.

Растворимость газов в подземных водах. По закону Генри весовое количество газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорционально давлению газа (или парциальному давлению в смеси газов). В соответствии с этим законом давление насыщения газа, в данном объеме жидкости, прямо пропорционально объему растворенного газа: $p_g = \chi V$ (где χ — бунзеновский коэффициент).

* Как газообразные в условиях земной коры существуют только в вулканических эксгаляциях.

** 1 атм = 0,1 МПа.

Таблица 1.3. Растворимость газов в воде
(по Ф.Ф. Лаптеву, И. Ю. Соколову)

Газ	Температура, °С					
	0	10	20	30	40	50
Азот N ₂	23,5	18,6	15,5	13,4	11,8	10,9
	29,4	23,3	19,4	16,8	14,8	13,6
Водород H ₂	21,7	19,8	18,2	17,2	16,6	16,3
	—	—	—	—	—	—
Кислород O ₂	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1	20,9
	69,9	54,3	44,3	37,3	33,0	29,9
Метан CH ₄	55,6	41,8	33,1	27,6	23,7	21,3
	39,9	30,0	23,7	19,8	17,0	15,3
Сероводород H ₂ S	4670	3400	2580	2040	1660	1390
	7104	5172	3925	3103	2525	2114
Диоксид углерода CO ₂	1710	1190	878	665	530	436
	3360	2328	1725	1306	1041	857

Примечание. В числителе приведена растворимость газа в 1 л воды (в мл), в знаменателе — растворимость газа в 1 л воды (в мг); объем газа приведен к 0 °С и нормальному давлению (при парциальном давлении газа, равном нормальному).

Как видно из данных, приведенных в табл. 1.3, при повышении температуры растворимость газов уменьшается. Однако при дальнейшем повышении температуры она растет (рис. 1.11). Зависимость растворимости газов от температуры и давления показана в табл. 1.4. С ростом минерализации подземных вод растворимость газов уменьшается (рис. 1.12 и 1.13).

Содержание водорастворенных газов в подземных водах. Содержание растворенных газов в подземных водах изменяется от $n \cdot 10$ до $n \cdot 10^3$ мл/л и зависит от растворимости газа и многих природных факторов — источника поступления газа, температуры, давления, минерализации и химического состава вод. Максимальные достоверные содержания наиболее изученных и геохимически важных газов следующие: O₂ 20 мг/л, H₂S более 37 г/л, CO₂ 40 г/л, CH₄+TU 13 000 см³/л, N₂ 1200 мл/л, H₂ 1500 мл/л, He 11 мл/л.

Наиболее химически активными в подземных водах являются кислород, углекислота, сероводород, водород. Содержание растворенного кислорода в подземных водах обычно изменяется от <1 до 20 мг/л. Он расходуется на различные окислительные процессы и поэтому с глубиной, т. е. по мере удаления от атмосферы и зон фотосинтеза, его содержание в подземных водах

Таблица 1.4. Растворимость газов в воде (в л/л) при высоком давлении в зависимости от температуры (по В. А. Соколову)

Давление газа, МПа	Азот			Аргон		Водород			
	Температура, °С								
	25	50	100	25	50	25	50	100	
5	0,674	0,533	0,516	1,43	1,10	0,867	0,809	0,911	
10	1,264	1,011	0,986	2,60	2,00	1,728	1,612	1,805	
20	2,257	1,830	1,822	4,52	3,56	3,39	3,16	3,54	
40	3,750	3,125	3,171	7,20	5,90	6,57	6,16	6,84	
100	7,15	6,12	6,25	—	—	15,20	14,40	15,77	

Продолжение табл. 1.4

Давление газа, МПа	Гелий		Диоксид углерода					
	Температура, °С							
	25	75	25	50	100	200	300	
5	0,433	0,489	27,23	17,25	10,18	—	—	
10	0,849	0,970	31,75	25,63	17,67	15,2	—	
20	1,688	1,907	35,03	29,14	25,69	30,7	35,4	
40	3,241	3,366	38,62	33,29	32,39	50,4	111,3	
100	7,263	8,251	—	—	—	—	—	

Продолжение табл. 1.4

Давление газа, МПа	Метан			Этан			Пропан		
	Температура, °С								
	60	100	160	60	100	160	60	100	160
5	0,93	0,84	1,24	0,75	0,69	1,04	0,27	0,35	0,49
10	1,70	1,58	2,39	0,93	0,99	1,64	0,28	0,38	0,62
20	2,75	2,71	4,10	1,08	1,31	2,33	0,29	0,41	0,72
40	4,17	4,18	6,70	1,25	1,55	2,95	—	—	—
60	5,04	5,18	8,60	1,37	1,75	3,35	—	—	—

уменьшается. Но тем не менее известно присутствие кислорода в подземных водах на глубинах до 1000 м и более.

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

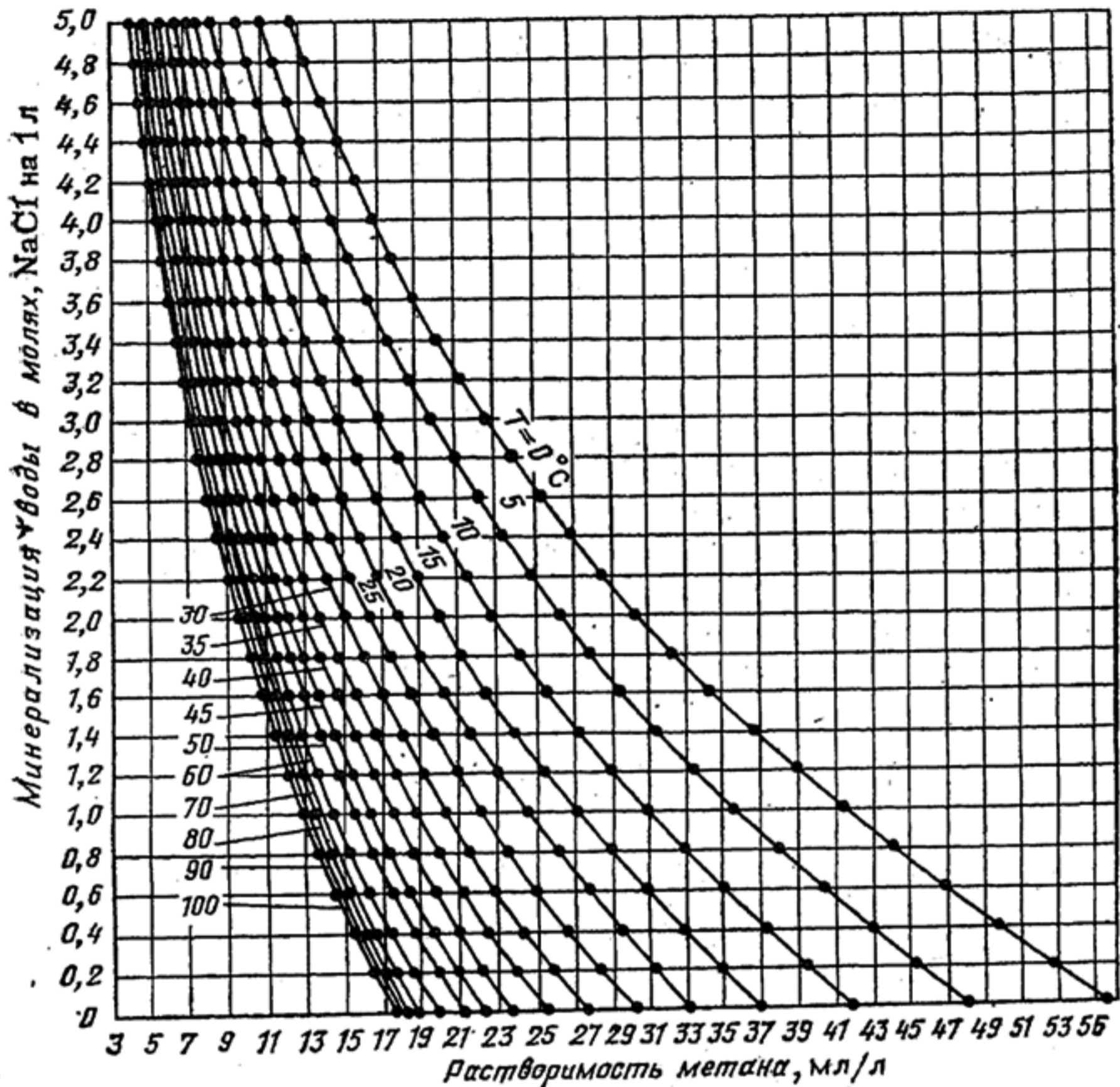


Рис. 1.12. Растворимость метана в водах различной минерализации при температурах от 0 до 90 °C и давлении 0,1 МПа

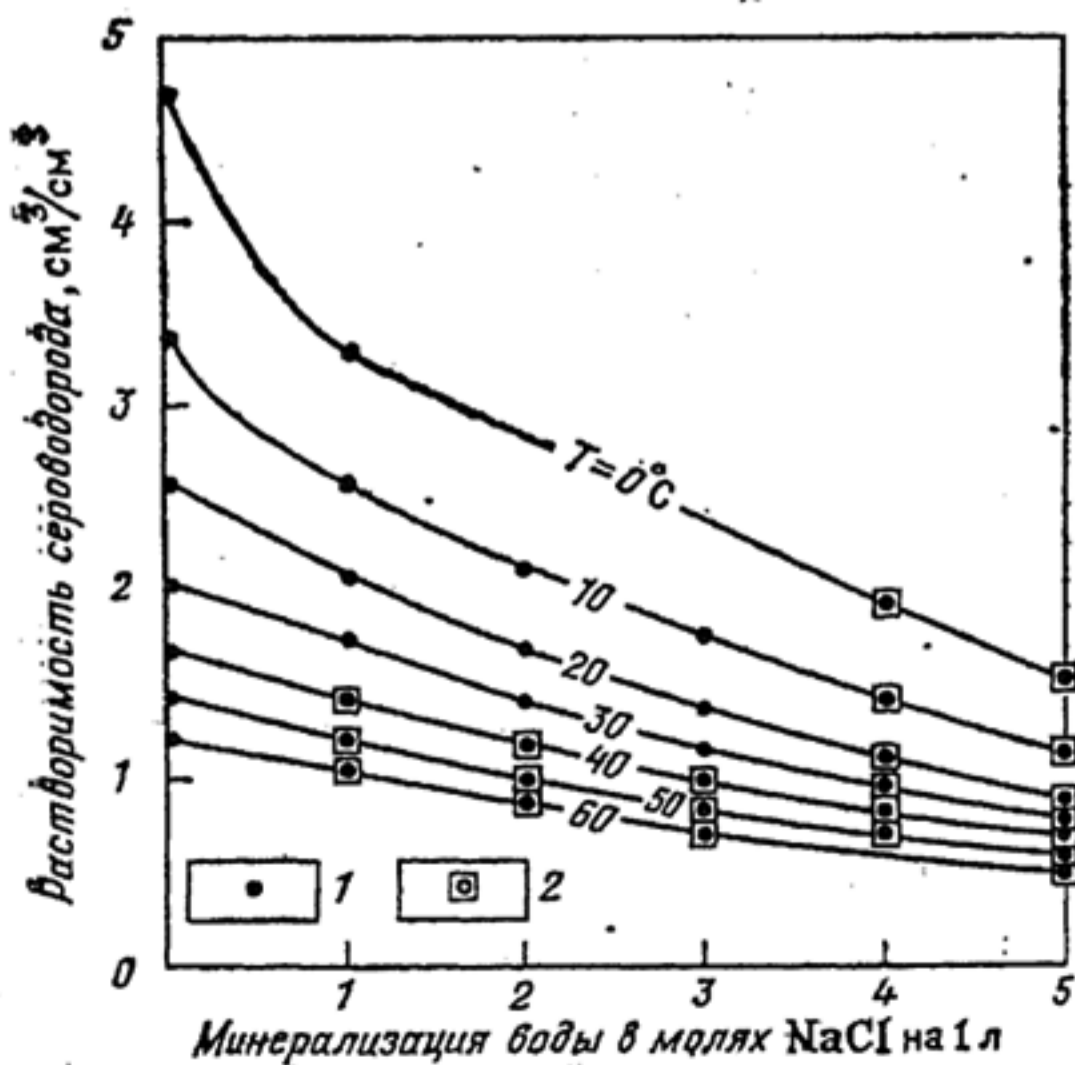


Рис. 1.13. Растворимость сероводорода в водах различной минерализации при температурах от 0 до 60 °C и давлении 0,1 МПа: 1, 2 — соответственно расчетные и опытные данные

мов на литр. Максимальное достоверное содержание растворенной углекислоты в подземных водах составляет 40 г/л. Оно зафиксировано в углекислых водах района КМВ на глубине 1300 м. Углекислота имеет важное значение в формировании геохимического облика подземных вод, так как образование гидрокарбонатов в них связано с реакцией $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$ или $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$.

Сероводород является одной из многочисленных форм присутствия серы в подземных водах (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HSO_4^- , HS^- , H_2S). Наиболее высокие содержания H_2S известны в подземных водах нефтегазоносных провинций, а также в водах серных месторождений.

Метан и тяжелые углеводороды наиболее распространены в подземных водах нефтегазоносных провинций, краевых прогибов и межгорных впадин.

В последние годы в связи с глубоким бурением в нефтегазоносных провинциях получены новые и часто уникальные сведения о распространении метана (и тяжелых углеводородов), азота, водорода и гелия в подземных водах глубоких структур земной коры [11].

Растворимость метана в воде при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С мала, поэтому высокие его содержания характерны только для высоконапорных подземных термальных вод глубоких горизонтов земной коры. Максимальное содержание метана и ТУ составляет $>10\,000$ см³/л. В подземных водах Терско-Сунженского антиклинория (Восточное Предкавказье) содержания метана и ТУ достигают 12 858 см³/л.

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

В последнее время в газовом составе подземных вод все чаще обнаруживают водород. Его высокие концентрации известны в термальных и углекислых водах зон альпийской складчатости и современного магматизма, а также в подземных водах нефтегазоносных структур и районов галогенных формаций. Обычные содержания растворенного водорода в подземных во-

дах нефтегазоносных структур составляют единицы, десятки, реже сотни миллилитров на литр; в уникальных случаях — более 1000 мл/л. Так, в глубоких подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья обнаружено 1513 мл/л H_2 .

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

В зависимости от геохимических условий формирования в подземных водах существуют различные парагенетические ассоциации газов. Так, для подземных вод нефтегазоносных структур в краевых прогибах и межгорных впадинах характерен парагенезис $CH_4 + TU, H_2S, N_2$, реже CO_2 . В этом парагенезисе обычно преобладает CH_4 ($>50\%$). Для подземных вод активных в тектоно-магматическом отношении районов альпийской системы характерен парагенезис CO_2, N_2, H_2S, CH_4 при обычно значительном преобладании CO_2 ($>90\%$). Для подземных трещинно-жильных вод зон тектонической активизации наиболее типичен парагенезис N_2, O_2, He (и другие благородные газы), CH_4 при значительном преобладании N_2 ($>90\%$). Разнообразные парагенезисы газов формируются в подземных водах районов активного современного магматизма. Для таких вод характерны парагенезисы $H_2S, CO_2, CH_4, H_2S, SO_2, CO_2, HCl, HF$ и др. В последнее время в районах современного магматизма зон рифтогенеза (Исландия) установлен парагенезис H_2, CO_2, H_2S , при этом содержание H_2 в газовом составе, по данным В. И. Кононова и Б. Г. Поляка, достигает 60% и более. При бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубинах от 5 до 12 км обнаружено присутствие водорода, гелия и углекислоты.

1.2.5. Изотопный состав

Изотопы — разновидности одного и того же химического элемента, различающиеся массой атомов. Ядра атомов изотопов различаются числом нейтронов, но содержат одинаковое число протонов и занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Вследствие одинакового строения электронных оболочек атомы разных изотопов имеют практически тождественные химические свойства. В настоящее время известно более 260 стабильных изотопов, около 50 естественных радиоактивных

(космического и радиогенного происхождения) и более 1000 искусственных радиоактивных изотопов (рис. 1.14). В геологии возникло самостоятельное научное направление — *изотопная геология*, где наибольшее значение придается изотопам свинца, углерода, кремния, серы, кислорода, водорода, лития, гелия, азота, бора, радия, урана, тория и др.

Содержание изотопов в природных объектах непостоянно, так как изотопы участвуют в изотопном обмене. *Изотопный обмен* — это процесс, приводящий к изменению распределения изотопов между разными химическими формами элементов, разными фазами или внутри молекул. К изотопному обмену (или изменению изотопно-обменных равновесий) приводят многие физико-химические процессы: испарение и конденсация влаги, осаждение вещества, взаимодействия в различных геохимических системах («карбонат — гидрокарбонат», «газ — твердое вещество» и др.).

Различают стабильные и радиоактивные изотопы химических элементов как самой воды (Н и О), так и содержащихся в ней макро- и микрокомпонентов. В настоящее время в гидрогеологии изучают стабильные и радиоактивные изотопы (космические и радиогенные), а также радиоизотопы-индикаторы.

Как известно, научно-методическое руководство по использованию достижений ядерной техники и технологии и изучению их влияния на природную среду осуществляет МАГАТЭ (Международное агентство по атомной энергии, г. Вена), в составе которого активно работает секция изотопной гидрогеологии. В сферу деятельности секции входят изучение природного изотопного состава поверхностных и подземных вод и искусственных радионуклидов в качестве индикаторов гидрогеологических, гидрохимических и гидрологических процессов, а также применение радиоизотопных приборов и инструментов для исследования природных вод.

Стабильные изотопы (^1H , $^2\text{H}(\text{D})$, ^{16}O , ^{18}O , ^{12}C , ^{13}C , ^{32}S , ^{34}S , ^3He , ^{36}Ar и др.). А. П. Виноградов отметил, что изотопные смеси кислорода, серы, углерода, водорода и других элементов (особенно легких) в природных процессах не остаются постоянными и фракционирование изотопов достигает иногда 5% в ту или иную сторону. Так, основными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов Н и О, являются испарение и конденсация. При испарении наиболее летучие легкие изотопы протий ^1H и ^{16}O уходят из водного раствора, который при этом обогащается дейтерием (D) и ^{18}O . Ниже приводятся наиболее характерные отношения дейтерия к протию в различных природных водах, ‰:

метеорные и поверхностные воды	0,0109—0,0155;
морские и океанические воды	0,0150—0,0158;
подземные воды нефтегазоносных провинций	0,0139—0,0163.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1							H 1,00797	He 4,0026
2	Li 6,939	Be 9,0122	B 10,811	C 12,01115	N 14,0067	O 15,9994	F 18,9984	Ne 20,183
3	Na 22,9898	Mg 24,312	Al 26,9815	Si 28,086	P 30,9738	S 32,064	Cl 35,453	Ar 39,948
4	K 39,102	Ca 40,08	Sc 44,956	Ti 47,90	V 50,942	Cr 51,996	Mn 54,938	Триады → переходных элементов
	Cu 63,54	Zn 65,37	Ga 60,72	Ge 72,59	As 74,9216	Se 78,96	Br 79,909	Kr 83,80
5	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,905	Zr 91,22	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc (99)	Триады → переходных элементов
	Ag 107,87	Cd 112,4	In 114,83	Sn 118,69	Sb 121,75	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,30
6	Cs 132,905	Ba 137,34	La 138,91	Hf 178,49	Ta 180,948	W 183,85	Re 186,2	Триады → переходных элементов
	Au 196,967	Hg 200,59	Tl 204,37	Pb 207,19	Bi 208,98	Po (210)	At (210)	Os 190,2
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Ku (261)	Ns 105	84	85	86
	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm (147)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,25	64 Cd 157,25	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93
	58 Ce 140,12	60 Nd 144,24	61 Pm (147)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,25	64 Cd 157,25	65 Tb 158,924	68 Er 167,26
	90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,03	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	99 Es (254)
	90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	98 Cf (249)
	101 Md (256)	102 No (256)	103 Lr (257)	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	76 Os 190,2	77 Ir 192,2
	101 Md (256)	102 No (256)	103 Lr (257)	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	44 Rb 101,107
	44 Rb 101,107	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	43 Tc (99)	42 Mo 95,94	41 Nb 92,906	35 Br 79,909	26 Fe 55,847
	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	34 Se 78,96	33 As 74,9216	32 Ge 72,59	25 Mn 54,938	27 Co 58,9332
	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71		40 Zr 91,22	39 Y 88,905	38 Sr 87,62	36 Kr 83,80	45 Rh 102,905
	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4		50 Sn 118,69	49 In 114,83	48 Cd 112,4	54 Xe 131,30	44 Rb 101,107
	44 Rb 101,107	45 Rh 102,905		72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	44 Rb 101,107
	76 Os 190,2	77 Ir 192,2		82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)	76 Os 190,2
	76 Os 190,2	77 Ir 192,2		104 Ku (261)	105 Ns	84 Po (210)	86 Re (222)	76 Os 190,2

ЛАНТАНОИДЫ

АКТИНОИДЫ

Рис. 1.14. Изотопы элементов, изучаемые в гидрогеохимии (радиоактивные обведены жирной линией, стабильные — заштрихованы).

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

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

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

Содержание стабильных изотопов D и ^{18}O обычно выражают в относительных единицах стандарта δ . Это оправдано тем, что наибольший интерес представляют именно вариации изотопного состава, а не абсолютное содержание изотопов в воде.

За стандарт обычно принимается Международный стандарт среднеокеанической воды (SMOW), который для дейтерия ($R_{D_{\text{SMOW}}}$) равен 0,0158‰, а для ^{18}O ($R_{^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}}$) — 0,1933‰. Относительное содержание D и ^{18}O (δD и $\delta^{18}\text{O}$), выраженное в промилле, находится из выражения:

$$\delta = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} 10^3 \text{ ‰}$$

где $R_{\text{обр}}$ и R_{SMOW} — изотопные отношения (D:H и $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$) соответственно в исследуемом образце и стандарте SMOW. Средняя погрешность определения δ на масс-спектрометре равна: $\delta\text{D} = \pm 2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = \pm 0,2\text{‰}$. Изотопный состав в природных водах изменяется в пределах: $>400\text{‰}$ для δD и 40‰ для $\delta^{18}\text{O}$, т. е. почти в 200 раз превышают погрешность измерений.

Данные по δD и $\delta^{18}\text{O}$ обычно наносятся на соответствующие графики (рис. 1.15, 1.16). Для метеорных и поверхностных вод мира (за исключением областей с аридным климатом) Х. Крэйгом получена корреляционная зависимость, описываемая уравнением прямой линии:

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \text{ ‰}$$

Эта линия получила широкое распространение в практике изотопных исследований под названием *линии Крэйга*. Анализ получаемых на графиках фактических данных, по сравнению с линией Крэйга, позволяет решать задачи формирования подземных вод. Например, в процессе испарения воды из открытых водоемов происходит увеличение относительного содержания D и ^{18}O , что фиксируется снижением коэффициента в уравнении прямой линии с 8 до 4—6. Для пресных подземных вод, формирующихся за счет атмосферных осадков и поверхностных вод, точки на графиках зависимости δD и $\delta^{18}\text{O}$ будут близко совпадать с линией Крэйга.

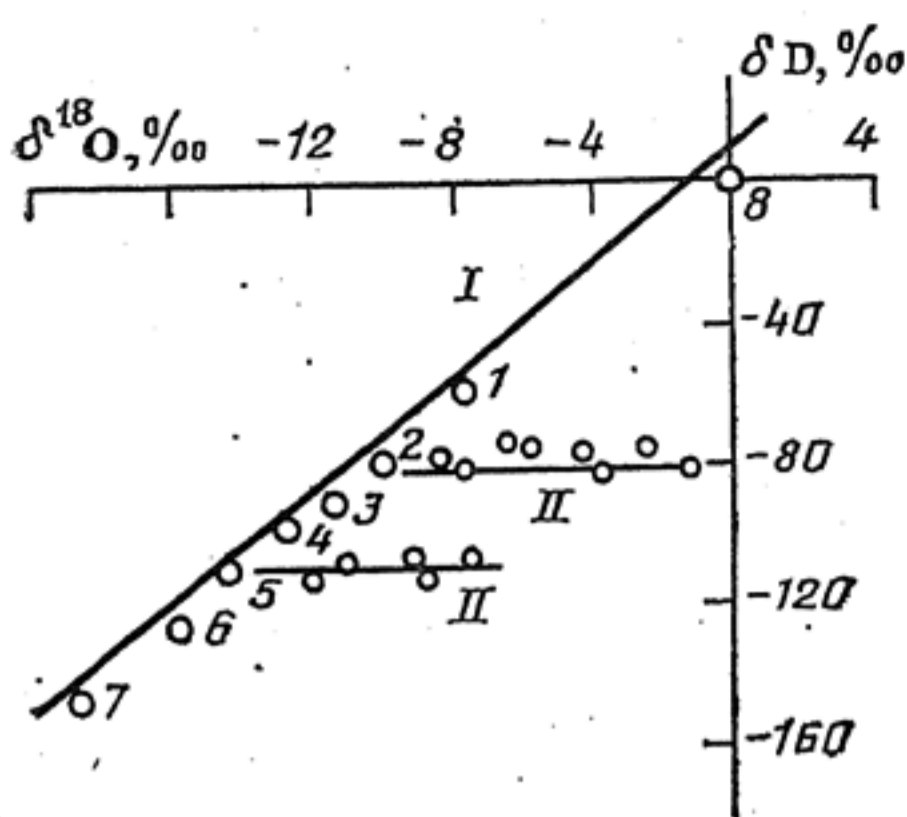
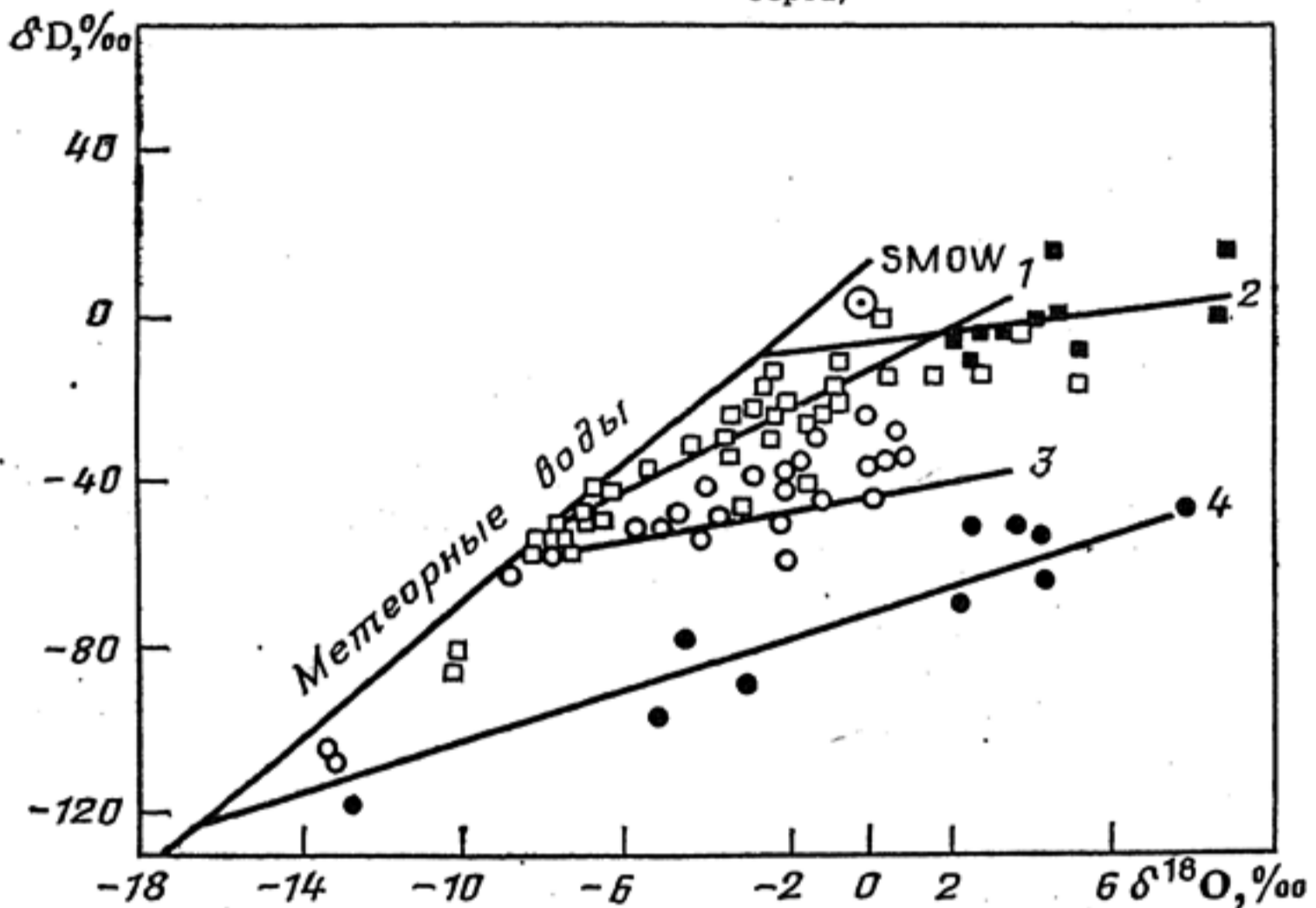


Рис. 1.15. Средний изотопный состав атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена (по В. А. Полякову). Регионы: 1 — Рионская низменность; 2 — Южная Камчатка; 3 — Московская обл.; 4 — Южная Карелия; 5 — Большой Кавказ (ледники); 6 — п-ов Таймыр; 7 — Центральная Якутия; 8 — океаническая вода; II — линия метеорных вод; II — линии термальных вод.

Рис. 1.16. Соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18 в глубоких подземных водах (по В. И. Ферронскому и В. А. Полякову):

1—4 — бассейны (1 — Иллинойский, 2 — Галф-Кост, 3 — Мичиганский, 4 — Альберта)



Использование стабильных изотопов D и ^{18}O для решения проблемы формирования подземных вод основано на эффекте фракционирования тяжелых и легких изотопов в процессе влагопереноса.

Например, по содержанию D и ^{18}O можно различать подземные воды растворения солей и метаморфизованные морские воды (первые содержат D и ^{18}O меньше, чем вторые). Соленные воды континентального засоления (испарения) отличаются от морских большей степенью обогащения ^{18}O вследствие неравновесного фракционирования во время испарения. Метаморфизованные морские воды по сравнению с неизменной морской водой имеют относительно повышенные значения величины $^{18}\text{O}/\text{D}$, обусловленные кислородным изотопным обменом с породой (кислородный сдвиг при высоких температурах).

Радиоактивные изотопы космогенного происхождения, представляющие интерес для гидрогеохимии и гидрохронологии, следующие (в скобках приводится период их полураспада): ^3H (12,43 лет), ^7Be (53 дня), ^{10}Be ($2,7 \cdot 10^6$ лет), ^{14}C (5730 лет), ^{22}Na (2,6 лет), ^{24}Ne (15 ч), ^{26}Al ($7,4 \cdot 10^5$ лет), ^{28}Mg (21,3 ч), ^{32}Si (~ 100 лет), ^{33}P (25 дней); ^{35}S (87,1 дня), ^{36}Cl ($3,1 \cdot 10^5$ лет), ^{37}Ar (35 дней), ^{39}Ar (270 лет), ^{53}Mn ($2 \cdot 10^6$ лет), ^{59}Ni ($8 \cdot 10^4$ лет), ^{81}Kr ($8,1 \cdot 10^5$ лет). При облучении космической пыли, выпадающей на земную поверхность (около 10^6 т/год), образуются такие радиоактивные изотопы, как ^{10}B , ^{14}C , ^{22}Na , ^{36}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{53}Mn , ^{59}Ni и др. Активность радионуклидов в природных водах измеряют в беккерелях (Бк), а концентрацию трития ^3H — в тритиевых единицах (ТЕ). 1 ТЕ соответствует содержанию одного атома трития на 10^{18} атомов протия. Содержание радиоуглерода (^{14}C) выражают в процентах (или в промилле) от стандарта современного ^{14}C , которым является щавелевая кислота:

$$\delta^{14}\text{C} = \frac{A_{\text{пр}} - A_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}} \cdot 100 \text{ \% (1000 ‰)},$$

где $A_{\text{пр}}$ — радиоактивность пробы; $A_{\text{ст}}$ — радиоактивность стандарта. Основная часть ($\sim 70\%$) космогенных изотопов образуется в верхних слоях атмосферы и около 30% — в тропосфере в результате ядерных реакций. Последующая их история связана с процессами циркуляции воздуха между стратосферой и тропосферой, течениями воздуха в тропосфере и выпадением части изотопов на земную поверхность вместе с атмосферными осадками, космической пылью или в виде аэрозолей.

Наиболее широкое применение в гидрогеологии нашли такие изотопы, как тритий (^3H или Т) и радиоуглерод (^{14}C). Радиоактивные изотопы используются для определения возраста подземных вод, так как радиоактивность воды (и растворенного вещества) со временем уменьшается по закону радиоактивного распада:

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

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

Например, для датирования подземных вод зоны активного водообмена, а также оценки современного питания широко используется тритиевый метод. Содержание трития в атмосферных

* Возраст воды — условное понятие. Под ним обычно понимают промежуток времени между началом поступления воды в горную породу и моментом наблюдения.

водах при его образовании под действием космических лучей находится в пределах нескольких (5—10) тритиевых единиц. В результате испытаний термоядерных устройств в атмосфере содержание Т в осадках Северного полушария увеличилось в 1000 раз, поэтому подземные воды, поступившие в водоносные горизонты после 1954 г., и особенно после 1963 г., обнаруживаются достаточно легко по уровню содержания в них Т, который значительно выше, чем в водах, поступивших до начала термоядерных испытаний.

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

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

Радиоактивные изотопы радиогенного происхождения изучены в меньшей степени, чем стабильные и радиоактивные космогенные изотопы. Известно более 20 долгоживущих (период полураспада $n \cdot 10^8-17$ лет) радиоактивных изотопов радиогенного происхождения, но практическое применение нашли только ^{40}K , ^{87}Rb , ^{228}Th , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra и некоторые другие. Обогащение ими природных вод управляется, с одной стороны, законами ядерного распада, а с другой — изотопным обменом между твердой и жидкой фазами. Изотопы ^{238}U и ^{234}U , их соотношение помогают в решении ряда геологических и гидрогеологических задач. Величина $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ контролируется составом водовмещающих пород, геохимической обстановкой, активностью водообмена. В водах различных обстановок она заметно отличается. Например, разные значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ наблюдаются в водах различного происхождения: речные воды 1,25; грунтовые воды 1,5—2; глубокие воды тектонических разломов 3—10. Величину избытка ^{234}U над ^{238}U можно применять для идентификации вод разломов. Эффект увеличения значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в периоды, предшествующие землетрясениям, позволяет использовать эту величину (наряду с содержанием радона, гелия и др.) для их прогнозирования.

Природные изотопы радия и радона имеют небольшую продолжительность жизни и распространены в подземных водах незначительно. Тем не менее они являются надежной естественной меткой при различных исследованиях, связанных с иденти-

фикацией областей питания, искусственным восполнением запасов подземных вод и др. (изотопы ^{222}Rn , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra).

Для выявления природы радиогидрогеологических аномалий перспективно использование величин долгоживущих изотопов $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$, которые в подземных водах обычно изменяются от <1 до 4,5, а в водах урановых месторождений всегда >5 , достигая 100.

В последние годы все шире используются изотопы гелия (^3He и ^4He), так как величина их отношения различна в водах разного происхождения. Так, воды, содержащие первичный (космический) гелий, характеризуются величиной $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 10^{-4}$, а воды с радиогенным гелием, образующимся при распаде U и Th, имеют величину $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 10^{-8}$. Помимо указанных отношений для решения различных задач используются также отношения следующих генетически связанных пар изотопов: $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$, $\text{T}/^3\text{He}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, а также равновесия в цепочке $^{222}\text{Rn} - ^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi}$.

В практике гидрогеологических исследований все шире находят применение естественные и искусственные радиоизотопы-индикаторы (метки): ^{35}S , ^{131}I , ^{36}Cl , ^{22}Ne , ^{45}Ca , ^{32}P , ^7Be , ^{134}Cs , ^{133}Ba , T , ^{14}C , ^{87}Sr , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{24}Na , ^{51}Cr , ^{82}Br , ^{60}Co , ^{232}U . Методика их использования в комплексе с другими методами изложена в соответствующей научно-методической литературе.

В связи с охраной природной среды, особенно в последние годы, проводятся исследования по изучению техногенных радионуклидов в различных природных объектах, в том числе и природных водах (^{60}Co , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{33}P , ^{210}Pb и др.).

1.3. ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЫ

Температура и давление, существующие в подземной гидросфере, имеют важное значение для формирования вещественного состава подземных вод.

1.3.1. Температурный режим подземных вод

В подземной гидросфере воды имеют очень широкий диапазон температур — от отрицательных до весьма высоких. Например, в классификацию Н. И. Толстихина входят четыре группы минеральных вод: I — отрицательнотемпературные воды, от 0 до -36°C (криопэги — всегда соленые или рассолы), II — положителнотемпературные воды, от 0 до $+100^\circ\text{C}$ (пэги и термы), III — сверхгорячие или перегретые от $+100$ до $+700^\circ\text{C}$ (супертермы) и IV — горячие пары, более 700°C (вапортермы). Температура свыше 1000°C характерна для вавортерм магматических очагов. Максимальные отрицательные температуры грунтовых вод (-14°C) известны на м. Нордвик (Антарктида), а

максимальные положительные ($+360^{\circ}\text{C}$) — в районе оз. Солтон-Си на глубине 2469 м (Калифорния, США).

В земной коре существует региональное геотемпературное поле, отражающее как физико-географические особенности поверхности Земли, так и закономерности геологического строения. Отмечается горизонтальная (в плане) и вертикальная (в разрезе) температурная зональность пород и насыщающих их подземных вод. Районы многолетней мерзлоты, современного вулканизма и др. являются а зональными. До глубины залегания «нейтрального слоя» основное влияние на температуру подземных вод оказывает климатический фактор, а ниже — глубинное тепло Земли, определяемое геотермическим градиентом, отражающим тип теплового режима.

На территории СССР выделяются четыре типа теплового режима:

1) *низкий* с геотермическим градиентом (ГТГ) $1^{\circ}\text{C}/100$ м (щиты и древние складчатые массивы);

2) *умеренный* с ГТГ $1\text{—}2^{\circ}\text{C}/100$ м (древние платформенные артезианские области, бассейны межгорных впадин саянского типа);

3) *повышенный* с ГТГ $2\text{—}3^{\circ}\text{C}/100$ м (артезианские области эпипалеозойских плит и окаймляющие их прогибы, бассейны межгорных впадин байкальского, кавказского и тьянь-шаньского типов, районы альпийской складчатости);

4) *высокий* с ГТГ $>3^{\circ}\text{C}/100$ м (отдельные районы и участки артезианских областей эпипалеозойских плит и бассейнов молодых межгорных впадин, зоны современного вулканизма и активизированные древние складчатые системы).

В качестве примера можно привести максимальное значение температуры в некоторых артезианских бассейнах СССР, $^{\circ}\text{C}$: Азово-Кубанском (глубина 3700—4500 м) 120—130, Терско-Кумском (глубина 3500 м) 182, Грозненско-Дагестанской области (глубина около 4000 м) 150—160, Западно-Сибирском (глубина 2700 м) 142.

1.3.2. Пластовое давление

Пластовое давление характеризует энергетическое состояние подземной воды в пласте и зависит от величины гидростатического напора, геостатических и геотектонических напряжений в осадочном чехле и других факторов. Пластовое давление является результатом вертикальных и горизонтальных сил, определяемых соотношением гидростатического давления, давления, передаваемого по пласту из смежных участков водонапорной системы, и давления, обусловленного отжатием воды из пород-коллекторов и глинистых водоупоров под действием геостатической нагрузки и тектонических движений. При резком преобла-

дании гидростатического давления в пласте имеет место водонапорный режим. При достаточно больших передаваемых давлениях и давлениях отжатия, т. е. при проявлении упругих свойств горных пород, газов и жидкости, наблюдается упруговодонапорный режим пласта.

В природе часто наблюдаются аномальные пластовые давления (аномально высокие АВПД и аномально низкие АНПД), отличающиеся от нормального гидростатического давления и обычно существующие в изолированных системах. Более часто встречаются АВПД, характерные для глубин более 4 км. Обычно они превышают условное гидростатическое давление (в расчете на пресную воду) в 1,3—1,8 раза, а иногда в 2—2,3 раза, при этом их верхним пределом является величина геостатического давления. Основными причинами АВПД могут быть: уплотнение глинистых пород, катагенетические преобразования пород, процессы тектогенеза, образования газов, термическое расширение воды и др. Например, пластовое давление в терригенной толще девона Урало-Поволжья с инфильтрационным режимом очень близко гидростатическому — на глубине 3000 м оно лишь несколько больше 30 МПа. В красноцветной толще Зап. Туркмении с элизионным режимом на такой же глубине пластовое давление значительно выше гидростатического и достигает 50 МПа, а на глубине 4000 м — 60 МПа. В Кольской сверхглубокой скважине в водоносной зоне 6170—6470 м пластовое давление приближается к геостатическому, что и определило заметный приток подземных вод в ствол скважины при общей низкой проницаемости пород.

Следует подчеркнуть, что термобарические условия являются важнейшими для определения количества и глубины распространения скоплений капельно-жидких подземных вод. Известно, что надкритическая температура для чистой воды близка к 374 °С, а для растворов — к 425—450 °С. Н. И. Хитаров на основании экспериментальных данных допускает возможность существования жидких подземных вод до глубины 30 км, а возможно и больше. И. К. Зайцев, приняв наиболее обычные ГТГ в разных структурах от 2,5 до 5,0 °С/100 м, считает, что глубины распространения жидких вод в большинстве структур ориентировочно находятся в пределах 8—20 км, а глубже распространены преимущественно газопаровые смеси.

1.4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Достоверность гидрогеохимических исследований зависит от применяемых методов анализа химического состава подземных вод. Между тем подземные воды представляют сложную и трудную для химического анализа многокомпонентную среду. Сложность заключается в том, что достоверность результатов хими-

ческого анализа подземных вод изменяется в зависимости от их химического состава, концентраций и состояний в них элементов. Применяя различные несогласованные методы анализа к познанию химического состава подземных вод, можно получить совершенно разные результаты и сделать неверные выводы. Поэтому для проведения полноценных гидрогеохимических исследований необходимо знать химико-аналитические методы, их возможности и недостатки.

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

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

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

1.4.1. Методы аналитического определения макро- и микрокомпонентов

Для определения химического состава подземных вод, наряду с классическими химическими методами (весовым, объемным), широко используют такие физико-химические методы, как колориметрия, фотолюминесценция, потенциометрия, кондуктометрия и др., а также инструментальные физические методы —

атомноабсорбционная спектрометрия, газовая и жидкостная хроматография, ультрафиолетовая и инфракрасная спектрометрия, радиоактивационные и т. д. [35]. Сравнительная характеристика различных методов анализа химического состава подземных вод приведена в табл. 1.5.

1.4.2. Методы аналитического определения органических веществ

В последние годы к разработке и усовершенствованию этих методов привлечено внимание широкого круга исследователей, что связано, прежде всего, с проблемами загрязнения окружающей среды в целом и источников водоснабжения, в частности. Известно, что подавляющее число загрязнителей являются органическими веществами. Использование новой аналитической техники сделало возможным индивидуальный качественный и количественный анализ органических веществ на микро- (10^{-6} г), нано- (10^{-9} г) и пикограммовом (10^{-12} г) уровнях.

В настоящее время используются методы как непосредственного определения ингредиентов органического вещества в воде, так и с предварительным их концентрированием или выделением из воды различными растворителями (хлороформом, спиртобензолом и др.) [18]. С их помощью определяют элементарный состав органических веществ ($C_{орг}$, $N_{орг}$, $S_{орг}$), их группы (фульвокислоты, битумы, смолы и др.) или индивидуальные соединения (табл. 1.6).

Наибольшее распространение за рубежом получило совместное хроматографическое и масс-спектрометрическое изучение органических веществ. С этой целью сконструированы высокоэффективные системы, объединяющие хроматографы с масс-спектрометрами и ЭВМ. В комплексах таких установок существует следующая последовательность операций:

- разделение в хроматографах анализируемых веществ;
- разделение веществ по массам в масс-спектрометрах;
- интерпретация полученных данных с помощью ЭВМ, в памяти которых хранятся масс-спектры большого числа органических и неорганических веществ.

В памяти ЭВМ может храниться информация о масс-спектрах тысяч веществ и это позволяет определять с помощью таких установок практически любые вещества, содержащиеся в подземных водах или поступающие в них в результате техногенных процессов.

В нашей стране широко используются хроматографы типа ЛХМ-8Д, «Газохром 1109», «Цвет», спектрофотометры в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазоне спектра типа СФ-16, СФ-4А, ИКС-22, ИКС-14 и др.

Таблица 1.5. Сравнительная характеристика методов химического анализа подземных вод

Метод	Прибор	Чувствительность, г/л	Суммарная погрешность, %	Анализируемые компоненты
Гравиметрия	Аналитические весы	10^{-4}	0,5—1	Макрокомпоненты
Титриметрия (объемный анализ)	Стандартное лабораторное оборудование	10^{-3} — 10^{-4}	0,5—1	Макро- и микрокомпоненты
Эмиссионная спектроскопия	Спектрограф	10^{-3} — 10^{-4}	Полуколичественный метод	Многоэлементный анализ
Пламенная фотометрия	Пламенный фотометр, спектрофотометр	10^{-3} — 10^{-5} 10^{-5} — 10^{-7}	0,5—3 5—10	Щелочные и щелочноземельные элементы
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	АА-спектрофотометр	10^{-3} — 10^{-7}	0,5—10	Макро- и микрокомпоненты
Спектрофотометрия в видимой области	Фотоэлектроколориметр, спектрофотометр	10^{-2} — 10^{-3} 10^{-5} — 10^{-7}	1—5 5—10	Микрокомпоненты и органические вещества
Спектрофотометрия в УФ-области	УФ-спектрофотометр	10^{-2} — $5 \cdot 10^{-7}$	1—10	То же
Спектрофлуориметрия	Спектрофлуориметр	10^{-3} — 10^{-7}	0,5—10	»
Полярография	Полярограф	10^{-3} — $5 \cdot 10^{-7}$	1—2	»
Ионометрия	Ионоселективные электроды	0,01рХ	—	Макро- и микрокомпоненты
Ионная хроматография	Ионный хроматограф	10^{-4}	—	Неорганические и органические компоненты
Нейтронный активационный анализ	Детектор германиевый полупроводниковый	10^{-5} — 10^{-8}	—	Микрокомпоненты
Эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	Анализатор многоканальный амплитудный Дифракционный спектрометр	10^{-3} — 10^{-7}	—	Многоэлементный анализ

Примечание. Ввиду быстрого развития указанных методов их чувствительность и погрешность следует рассматривать как временные.

Таблица 1.6. Методы количественного определения органических веществ в подземных водах (по И. Ю. Соколову, С. Г. Мелькановицкой)

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

* Эти значения приведены в миллиграмм-эквивалентах на литр.

1.5. КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Разнообразие химического состава подземных вод вызывает необходимость их систематизации. С этой целью предложены ряд классификаций и множество способов наглядного изображения химического состава вод (графики, формулы, коэффициенты и т. п.).

В настоящее время наиболее распространено выражение химического состава воды в виде формулы Курлова. Она представляет собой псевдодробь, в числителе которой представлены анионы в порядке убывания их содержания, а в знаменателе катионы. Слева от дроби даются название характерного газа и его содержание, специфические компоненты и минерализация воды. Формула Курлова была предложена в 1928 г. и после

этого претерпела некоторые изменения. Наиболее рациональным является вариант этой формулы, предложенный И. Ю. Соколовым [35]. Он заключается в следующем:

1. В левой стороне формулы записывается (в мг/л) содержание газов, а затем микрокомпонентов, если их количество превышает нормы для отнесения подземных вод к минеральным или представляет геохимический интерес.

2. Далее записывается минерализация воды (M) в виде дроби: в числителе — в весовой форме (с точностью до одного десятичного знака), в знаменателе — в эквивалентной форме.

3. В псевдодробь записываются в нисходящем порядке все катионы (в знаменателе) и анионы (в числителе), содержание которых составляет более 1 экв. % (с точностью целых процентов).

4. В правой стороне от формулы записывают показатели, характеризующие состояние воды (pH и Eh) и температуру, а также перманганатную окисляемость в мгО/л. Для сильноминерализованных вод и рассолов в конце формулы проставляют плотность воды.

В качестве примера приведем следующую формулу:

$$CO_2 1080 M 1,0/18,42 \frac{HCO_3 79 Cl 12 SO_4 8 F 1}{Na 55 Ca 30 Mg 14 K 1} pH 6,3;$$

$$Eh + 100; O_{Mn} 2; t 40 \text{ } ^\circ C.$$

Формула, написанная таким образом, позволяет полно отразить все важнейшие химические характеристики исследуемой воды и в случае необходимости рассчитать эквивалентное и весовое содержание найденных анализом ионов.

Что касается наименования воды по ее ионному составу, т. е. чтения этой формулы, до последнего времени в этом вопросе не было единства. Однако с выходом в свет ГОСТа 13273—88 на минеральные воды чтение ее узаконено — в начале называются подчиненные ионы, а в конце — преобладающие. В соответствии с этим название воды, изображенной в виде приведенной формулы, будет следующим: гидрокарбонатная кальциево-натриевая вода (в названии обычно учитываются ионы, превышающие 20 экв. %).

Классификации химического состава подземных вод проводятся по различным признакам — величине минерализации, характерным солям; соотношению компонентов, специфическим особенностям вод и др. Широко известны графические систематизации и классификации природных вод по химическому составу: диаграмма Роджерса, циклограммы Н. И. Толстихина, классификации В. А. Сулина, М. Г. Валяшко, О. А. Алекина, С. А. Шукарева, нумерация Н. И. Толстихина, гидрогеохимическая система А. М. Овчинникова и др.

По величине минерализации ГОСТом «Гидрохимия. Основные понятия, термины и определения» установлена следующая классификация вод:

	М, г/кг
пресные воды	До 1
солончатые воды	От 1 до 25
соленые воды	От 25 до 50
рассолы	Более 50

В практике гидрогеохимических исследований часто составляют гидрогеохимические карты и разрезы. При нанесении на них данных химического состава вод часто пользуются колонкой-диаграммой, кругом-диаграммой или другими изображениями химического состава вод. При этом площади, занимаемые каждым ионом, закрашиваются в соответствующие цвета.

При наличии большого количества фактического материала по химическому составу вод используют статистические методы его обработки. Для изучения зависимостей содержания отдельных компонентов от различных природных факторов применяют факторный и другие виды анализов.

Вопросы классификации и систематизации подземных вод по их химическому составу подробно изложены в методических пособиях для практических занятий по гидрогеохимии.

Контрольные вопросы

1. Что вы понимаете под вещественным составом подземных вод?
2. Назовите основные макро- и микрокомпоненты подземных вод. В чем их отличие?
3. Как зависит содержание растворенных газов от природных условий?
4. Как использовать кривую Крейга для гидрогеохимических выводов? В чем специфика использования стабильных и радиоактивных изотопов?
5. Назовите основные классификации химического состава подземных вод, их преимущества и недостатки.

Глава 2

ОСНОВЫ ПРИЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

Химическая термодинамика изучает химические (в том числе и геохимические) явления на основе постулатов термодинамики. Она использует существование взаимосвязи между химическими реакциями и энергией, затрачиваемой на их осуществление. Термодинамические расчеты в гидрогеохимии показывают возможность каких-либо самопроизвольных процессов, позволяют установить их направление и результат в данных геохимических и термобарических ситуациях. При генетическом анализе гидрогеохимических явлений методы химической термодинамики позволяют: а) из множества предполагаемых процессов уста-

навливать такие, которые наиболее вероятны в данной геохимической и термобарической ситуации; б) определять физико-химическую сущность происходящих явлений; в) дать полное физико-химическое описание системы и последовательность (стадийность) вероятных в ней процессов.

Химическая термодинамика возникла в результате синтеза нескольких направлений физики и химии — учения о химическом равновесии, термохимии и термодинамики и поэтому она использует методы всех этих направлений. Основы химической термодинамики в современном ее понимании заложены американским физиком-теоретиком Д. У. Гиббсом (1839—1903 гг.), им были сформулированы те основные ее положения, которые в настоящее время используют в различных направлениях гидрогеохимии и геохимии. При использовании методов химической термодинамики в гидрогеохимии следует знать, что классическая химическая термодинамика — это наука о принципиально возможном. Она дает возможность судить о принципиальной осуществимости предполагаемых явлений, об их вероятности. Но она оставляет открытым вопрос о времени реализации этих явлений.

Время, скорость и механизм реакций являются объектом и задачей другого направления физической химии, называемого *химической кинетикой*. Кинетические параметры, зависящие от механизма процесса, позволяют описать скорости элементарных стадий и всей реакции в целом, характеризуют энергетические затраты, необходимые для преодоления барьеров, удерживающих систему в исходном состоянии.

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

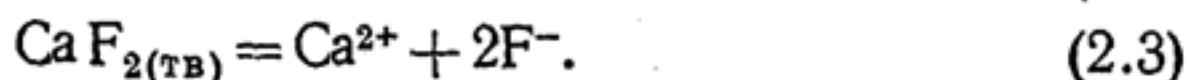
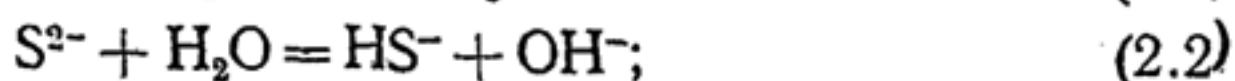
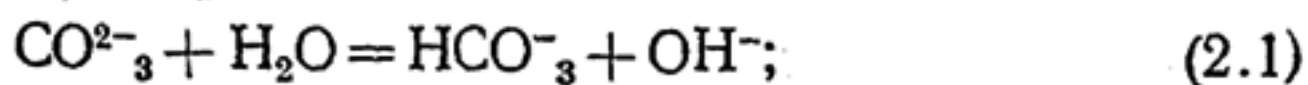
В термодинамике *система* определяется как тело или совокупность взаимодействующих тел, мысленно выделенные из окружающей среды замкнутой поверхностью. Системами являются планета Земля, земная кора, атмосфера, Мировой океан, озеро, рудное месторождение, водоносный горизонт, участок водоносного горизонта, в пределах которого происходит взаимодействие подземных вод с какими-либо минералами. Так, например, фтороносная вода, взаимодействующая на каком-либо участке водоносного горизонта с флюоритом, составляет термодинамическую систему. Соответственно термодинамическая система может включать несколько фаз. *Фаза* — это физически однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела, которую можно хотя бы в принципе механически отделить от других фаз. Тожественные по свойствам макроскопические части системы считаются одной фазой. Например, одной фазой являются все зерна одного и того же минерала в породе или раствор, заполняющий поры между этими зернами. Фазой также считают пу-

зырьки свободного газа, присутствующие в растворе. Система называется *гомогенной*, если она состоит из одной фазы, и *гетерогенной*, если состоит из нескольких фаз.

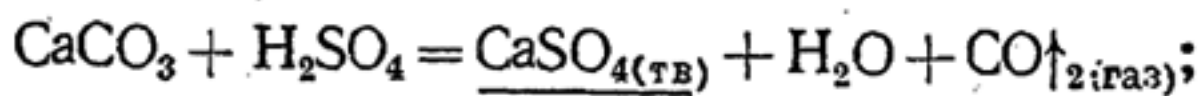
Системы могут быть изолированными, закрытыми и открытыми. Если система не обменивается с окружающей средой веществом и энергией, то она называется *изолированной*. *Закрытая* система не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией. *Открытая* система обменивается со средой и веществом, и энергией. В природе невозможно найти абсолютно изолированную систему. В практике термодинамических расчетов часто пренебрегают обменом между системой и окружающей средой. Это допустимо в тех случаях, когда вносимое нами упрощение сравнительно мало влияет на погрешность конечного результата термодинамического анализа избранной системы. Всякая система находится в некотором термодинамическом состоянии, характеризуемом совокупностью термодинамических свойств (параметров): температура, давление, химический состав фаз, масса и т. д.

Классическая химическая термодинамика имеет дело с равновесными системами, характеризующимися обратимостью процессов. *Равновесным состоянием* называют такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции $A + B = C + D$ равны между собой. Таким образом, химическое равновесие — это результат протекания противоположно направленных реакций, идущих с одинаковыми скоростями. Это означает, что химическое равновесие в своей основе является динамическим равновесием. При термодинамическом равновесии градиенты концентраций (при постоянстве и однородности температур и давлений) в системе отсутствуют. И, наоборот, если равновесие в системе не установилось, то это значит, что в системе имеются градиенты по указанным параметрам. Самопроизвольные изменения состояний в равновесной системе невозможны. *Обратимый* (в термодинамическом смысле) процесс допускает обращение, т. е. возвращение системы в исходное состояние, после которого в окружающей среде не остается никаких изменений. Все процессы, не удовлетворяющие этому условию, являются *необратимыми*. Равновесные процессы обратимы. Они допускают возвращение системы в исходное состояние без каких-либо остаточных изменений в самой системе. Обратимый процесс — это идеализированный предельный эталон, к которому в той или иной мере могут приближаться реальные процессы. При протекании необратимых процессов вещества, получаемые при этом, или вступают во взаимодействие между собой, или образуют иные вещества, отличные от исходных веществ, участвующих в прямой реакции. Типичными примерами таких необратимых реакций являются реакции образования новых твердых или газовых фаз.

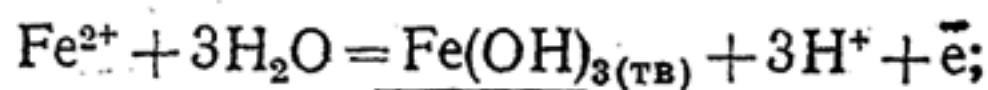
Примеры обратимых реакций:



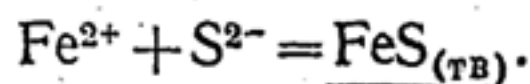
Примеры необратимых реакций:



↓



↓



↓

В химической термодинамике для удобства сравнения свойств различных веществ при одинаковых параметрах состояния или для сравнения свойств одного вещества при разных параметрах состояния (температуре, давлении, различном составе раствора) условно принимают так называемое *стандартное состояние*, когда параметры систем относятся к одинаковым эталонным (стандартным) условиям. Принято, что в стандартном состоянии соотношения между свойствами веществ точно описываются всеми уравнениями термодинамики. Для индивидуальных твердых и жидких веществ (в частности, для чистой воды) стандартное состояние — это реальное свойство вещества при любой температуре и давлении 0,1 МПа. Для индивидуальных веществ, находящихся в растворе или в газах, за стандартное состояние принимается гипотетическое состояние веществ при любой температуре и давлении 0,1 МПа при активной концентрации веществ, равной единице.

Практическое использование понятия стандартного состояния заключается в том, что любые измеренные в реальной системе и в реальном состоянии свойства веществ, константы равновесия реакций или иные характеристики систем могут быть пересчитаны (или экстраполированы) на стандартное состояние и благодаря этому через уравнения термодинамики сравнены с другими веществами.

2.1.1. Закон действующих масс

Этот закон устанавливает соотношения между массами реагирующих веществ при равновесии в химических реакциях. При рассмотрении этого закона пока условимся, что мы будем иметь дело с так называемыми идеальными растворами, в которых разного рода взаимовлияния между химическими частицами отсутствуют.

Если мы имеем реакцию $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, то скорость прямой реакции, т. е. скорость, с которой вещество A реагирует с веществом B , прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ: $W_1 = k_1 [A]^a [B]^b$; соответственно скорость обратной реакции равна $W_2 = k_2 [C]^c [D]^d$, где k_1 и k_2 — величины, постоянные для данной реакции при одинаковых температурах, называются *константами скорости реакции* (или *удельными скоростями*).

По мере протекания суммарной реакции скорость реакции в прямом направлении уменьшается, а в обратном — увеличивается. Когда скорости реакций в прямом и обратном направлениях станут одинаковыми ($W_1 = W_2$), достигается состояние *химического равновесия*. В этом состоянии, вследствие равенства скоростей,

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.4)$$

Например, для реакции (2.1) имеем

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]},$$

а для реакции (2.2)

$$K = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}.$$

Поскольку константы скоростей прямой и обратной реакций k_1 и k_2 при постоянной фиксированной температуре есть величины постоянные, соответственно и величина K является величиной постоянной. Она называется *константой равновесия реакции*.

Уравнение (2.4) является математическим выражением закона действующих масс. Он формулируется следующим образом: *при наступлении химического равновесия в условиях постоянных температуры и давления отношение произведения активных концентраций веществ, образующихся в результате реакции, к произведению активных концентраций веществ, вступающих в реакцию, есть величина постоянная.*

В уравнение закона действующих масс принято включать концентрации только веществ, находящихся в растворе или газовой фазе. Если раствор труднорастворимой соли находится в равновесии с осадком этой соли (например, $\text{CaF}_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$), то константа равновесия K будет равна только произведению концентраций реагирующих веществ, поскольку в уравнении закона действующих масс активность твердой фазы при стандартных условиях принимается равной единице, т. е.

Таблица 2.1. Произведения растворимости природных соединений

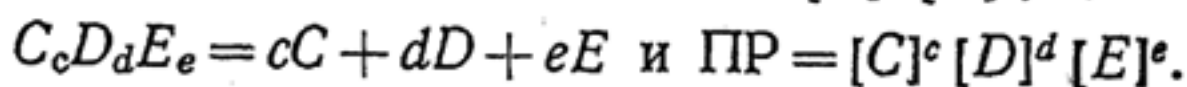
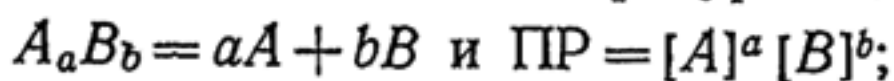
Соединение (минерал)	Реакция равновесия	ПР	Ig ПР
<i>Гидроксиды</i>			
$\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$ гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-34}$	-33,82
$\alpha\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Be}(\text{OH})_2 = \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4,0 \cdot 10^{-22}$	-21,40
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4,4 \cdot 10^{-15}$	-14,36
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	-19,65
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ амакинит	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	-15,10
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,6 \cdot 10^{-39}$	-38,80
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	-11,17
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ пирохро- ит	$\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	-12,65
$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_3 = \text{Mn}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1 \cdot 10^{-36}$	-36,00
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	-19,85
$\beta\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2 = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-22}$	-21,89
$\beta\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	-16,47
<i>Карбонаты</i>			
BaCO_3 витерит	$\text{BaCO}_3 = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	-8,32
BeCO_3	$\text{BeCO}_3 = \text{Be}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	-6,84
CaCO_3 кальцит	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	-8,48
CdCO_3 отавит	$\text{CdCO}_3 = \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-12}$	-12,00
CoCO_3 сфероко- бальтит	$\text{CoCO}_3 = \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	-9,84
FeCO_3 сидерит	$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	-10,54
MgCO_3 магнезит	$\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	-7,46
MnCO_3 родохрозит	$\text{MnCO}_3 = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	-10,32
NiCO_3	$\text{NiCO}_3 = \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	-6,82
PbCO_3 церуссит	$\text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-14}$	-13,44
SrCO_3 стронциа- нит	$\text{SrCO}_3 = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	-9,28
ZnCO_3 смитсонит	$\text{ZnCO}_3 = \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	-10,30
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ доло- мит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	-16,70
$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 = 2\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	$6,8 \cdot 10^{-34}$	-33,17
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ азурит	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	$1,2 \cdot 10^{-45}$	-44,92
$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ гидроцеруссит	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 = 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	$1,4 \cdot 10^{-47}$	-46,85
<i>Сульфаты</i>			
BaSO_4 барит	$\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	-9,74
CaSO_4 ангидрит	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	-4,43
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-4,60
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ халь- кантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-2,65
Hg_2SO_4	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	-6,24
PbSO_4 англезит	$\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	-7,77
SrSO_4 целестин	$\text{SrSO}_4 = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	-6,68

Продолжение табл. 2.1

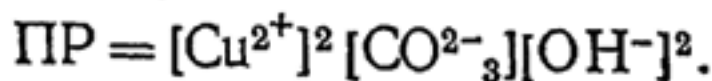
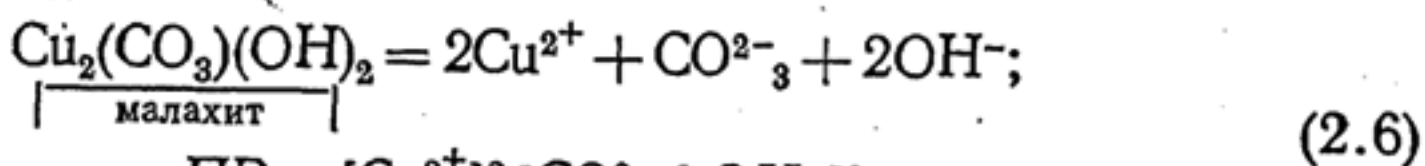
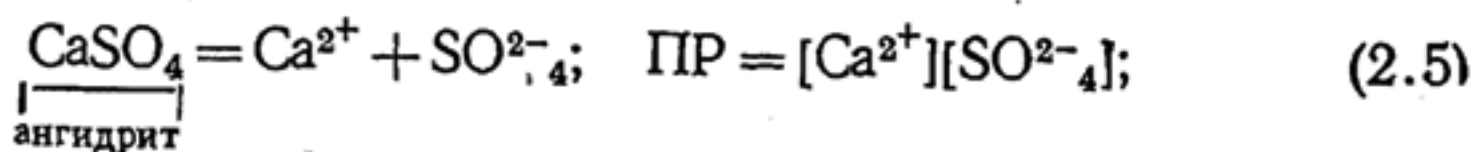
Соединение (минерал)	Реакция равновесия	ПР	lg ПР
<i>Сульфиды</i>			
CuS ковеллин	$\text{CuS} = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-36}$	-35,85
Cu_2S халькозин	$\text{Cu}_2\text{S} = 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	$2,3 \cdot 10^{-48}$	-47,64
FeS троилит	$\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	-16,47
HgS киноварь	$\text{HgS} = \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,9 \cdot 10^{-53}$	-52,72
MnS алабандин	$\text{MnS} = \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	-12,96
NiS миллерит	$\text{NiS} = \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8,7 \cdot 10^{-22}$	-21,06
PbS галенит	$\text{PbS} = \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8,7 \cdot 10^{-29}$	-28,06
ZnS сфалерит	$\text{ZnS} = \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-25}$	-24,96
CuFeS_2 халькопирит	$\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^{2-}$	$2,3 \cdot 10^{-57}$	-56,64

$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$. Из этого положения следует понятие о произведении растворимости.

Произведение растворимости — это константа равновесия гетерогенной химической реакции растворения (или обратной реакции осаждения) малорастворимой соли в растворе. В условиях равновесия при данных температуре и давлении:



Например:



Эта константа проистекает из закона действующих масс, она приобретает вид произведения в связи с тем, что активность твердой фазы в уравнении закона действующих масс принимается равной единице. Произведение растворимости является важной характеристикой веществ, определяющей возможность его растворения или осаждения в воде данного химического состава. Очень важно, что значение произведения растворимости при данных температуре и давлении не зависит от состава раствора; это величина постоянная. При $[A]^a [B]^b > \text{ПР}$ раствор пересыщен по отношению к данному веществу и вероятно его осаждение. При $[A]^a [B]^b < \text{ПР}$ раствор ненасыщен и вероятно растворение твердой фазы. Произведения растворимости природных соединений, изучаемых в гидрогеохимии, приведены в табл. 2.1.

Поскольку произведение растворимости есть величина постоянная, существует правило произведения растворимости. Из него следует, что добавление к насыщенному раствору какой-либо соли раствора другой соли, содержащей ион, одноименный с первой, приведет к уменьшению растворимости первой соли и к выпадению ее в осадок. Так растворимость флюорита CaF_2 снизится, если к его насыщенному раствору добавить любой раствор, содержащий Ca^{2+} . Для нас это правило важно тем, что оно регламентирует геохимические условия образования различных минералов из подземных вод при их смешении в водоносных горизонтах.

Принцип Ле-Шателье (или принцип подвижного равновесия) — это правило, характеризующее влияние изменения внешней среды на термодинамическую систему и положение в ней равновесия. Разработка этого принципа связана с именами Я. Вант-Гоффа, К. Брауна и А. Ле-Шателье. Принцип Ле-Шателье следует из второго закона термодинамики и является основой для управления равновесными химическими процессами. Он формулируется следующим образом: если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения каких-либо условий, определяющих положение равновесия, то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия. В понятие условий в данном случае могут входить температура, давление и концентрации реагирующих веществ. Таким образом, если изменить концентрацию какого-либо иона, входящего в математическое выражение закона действующих масс, то для сохранения постоянства константы равновесия при наличии источника вещества должны измениться концентрации других ионов. В применении к гетерогенной системе «вода — порода» это означает, что для возвращения системы в исходное равновесное состояние необходим или переход из твердой фазы в раствор дополнительных масс веществ, или наоборот их осаждение из водной фазы.

Важнейший для нас смысл принципа Ле-Шателье заключается в том, что геохимический процесс можно направить в любую сторону, изменив определенным образом концентрации веществ, участвующих в реакциях.

2.1.2. Параметры, характеризующие термодинамические свойства веществ

Для определения направления и пределов протекания химических реакций при различных температурах и давлениях используют строго определенные термодинамические свойства веществ, участвующих в реакциях. Этими свойствами являются: свободная энергия Гиббса G , энтальпия H , энтропия S .

Свободная энергия Гиббса является мерой энергетических изменений, происходящих при химических реакциях. Она относится к таким условиям, когда T, P постоянны, и поэтому иногда ее называют *изобарно-изотермическим потенциалом* (или просто изобарным потенциалом).

В честь американского ученого Д. Гиббса свободная энергия обозначается G . В качестве единицы измерения свободной энергии используют и табулируют в справочниках калории и джоули на моль.

В термодинамике из-за невозможности определения абсолютных значений некоторых величин потенциалов часто используют не сами потенциалы, а некоторые их функции (например, изменение или приращение потенциала, происходящее при образовании соединения из простых веществ). Эти изменения обозначаются символом Δ . Так, общий энергетический эффект реакции $\Delta G_{\text{реак}}$ определяется как разность между суммой свободных энергий исходных веществ $\Delta G_{\text{исх}}$ и суммой свободных энергий продуктов реакции $\Delta G_{\text{прод}}$, т. е. $\Delta G_{\text{реак}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исх}}$.

По знаку $\Delta G_{\text{реак}}$ можно определить направление реакции. При $\Delta G < 0$ реакция протекает вправо, т. е. в прямом направлении, при $\Delta G > 0$ — влево, т. е. в обратном направлении. Из постулатов термодинамики следует, что в системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии, причем пределом их протекания, т. е. условием равновесия, служит достижение некоторого минимального для данных условий значения функции ΔG [17]. Обычно считают, что равновесие термодинамической системы означает приближение свободной энергии этой системы к нулевым значениям.

Свободная энергия в стандартном состоянии обозначается G^0 . $\Delta G_{\text{реак}}$ реакции связана с константой равновесия реакции K следующим образом: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$. В условиях равновесия, когда $\Delta G = 0$, $\Delta G^0 = -RT \ln K$ или в десятичных логарифмах $\Delta G^0 = -2,3026 RT \lg K$. R равна 0,001 987 ккал/град·моль или 0,008 314 кДж/град·моль. Для 25 °С ($T = 298,15$) это выражение приобретает вид:

ΔG^0 ккал/моль = $-1,364 \lg K$ и тогда

$$\lg K = \frac{\Delta G^0 \text{ ккал/моль}}{1,364}, \text{ т. е. } K = 10^{\frac{\Delta G^0 \text{ ккал/моль}}{1,364}};$$

ΔG^0 кДж/моль = $-5,7 \lg K$ и тогда

$$\lg K = \frac{\Delta G^0 \text{ кДж/моль}}{5,7}, \text{ т. е. } K = 10^{\frac{\Delta G^0 \text{ кДж/моль}}{5,7}}.$$

Пользуясь значениями стандартной свободной энергии, можно установить возможность протекания реакции при любых концентрациях реагирующих компонентов и температурах. Для этого в выражение $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$ проставляют значение K , вытекающее из закона действующих масс. Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$ это выглядит следующим образом:

$$\Delta G^{T^\circ}_{\text{реак}} = \Delta G^0 + RT \ln K \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

или для 25 °С в десятичных логарифмах

$$\Delta G^{298^\circ}_{\text{реак}} = \Delta G^0 + 1,364 \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Отсюда следует, что процесс можно направить в любую сторону, изменив концентрации участвующих в реакции веществ.

Свободные энергии индивидуальных веществ табулированы в различных справочных изданиях [5, 26, 29]. Приводимые в справочниках величины ΔG^0 соединений соответствуют приращению свободной энергии при образовании данного соединения из простых веществ в стандартном состоянии.

Энтальпия (или теплосодержание), обозначаемая H , характеризует тепловой эффект реакций. Реакции (или процессы), при которых теплота выделяется, называются *экзотермическими*, а реакции (и процессы), при которых теплота поглощается, — *эндотермическими*. В природных условиях распространены и те, и другие процессы. Изменение энтальпии ΔH в ходе изотермической реакции при постоянном давлении равно сумме тепла, поглощенного или выделенного при этой реакции. Величина ΔH^0 численно равна тепловому эффекту реакции образования в стандартном состоянии и противоположна ей по знаку.

Абсолютное значение энтальпии какого-либо вещества не может быть непосредственно определено и поэтому на основе экспериментальных данных определяется лишь ΔH образования вещества или реакции ($\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}$). Положительное значение ΔH означает поглощение теплоты в ходе процесса. Принято, что теплота образования элемента в его стандартном состоянии равна нулю. Указанные в различных таблицах величины ΔH^0 образования соединений (так же как и $\Delta G^0_{\text{обр}}$) соответствуют приращению энтальпии при образовании соединения из простых веществ в стандартном состоянии.

Энтропия, обозначаемая S , является мерой неупорядоченности состояния системы. В любых изолированных системах энтропия сохраняет постоянное значение, если в системе совершаются обратимые процессы, и возрастает при необратимом процессе. Поэтому, чем более беспорядочной и неопределенной является система, тем больше ее энтропия; и наоборот, упорядоченная,

организованная и устойчивая система имеет минимум энтропии. Из термодинамики следует, что в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением. В отличие от ΔG и ΔH образования веществ энтропия S веществ имеет абсолютное значение.

Энергия Гиббса, энтальпия и энтропия связаны между собой соотношением, которое используется для определения изменения свободной энергии Гиббса любой реакции и, в частности, реакции образования сложных веществ.

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T.$$

Для вычисления температурной и барической зависимостей свободной энергии Гиббса веществ и определения ее изменения при реакциях в различном диапазоне температур используют различные методы вычисления, эти методы рассмотрены в работах [26, 29, 36].

2.1.3. Способы выражения концентраций веществ, принятые при термодинамических расчетах в гидрогеохимии

При таких расчетах используют молярную и моляльную формы выражения концентраций веществ. Количество граммов вещества, численно равное его молекулярной массе, называется грамм-молекулой, а количество граммов, равное ионной массе какой-либо ионной формы элемента, имеющей заряд, называется грамм-ионом. Молярность выражается числом грамм-молекул или грамм-ионов вещества в 1 л раствора. В отличие от молярности моляльность выражается числом грамм-молекул или грамм-ионов вещества в 1 кг воды. Таким образом:

$$\text{Молярность} = \frac{\text{Масса растворенного вещества, мг/л природной воды}}{1000 \cdot \text{молекулярная (ионная) масса}}, \quad \text{моль/л};$$

$$\text{Моляльность} = \frac{\text{Масса растворенного вещества, мг/кг чистой воды}}{1000 \cdot \text{молекулярная (ионная) масса}}, \quad \text{моль/кг}$$

Различие между молярностью и моляльностью определяется плотностью раствора. Они связаны между собой следующими соотношениями:

$$C = \frac{1000md}{1000 + mM}; \quad m = \frac{1000C}{1000d - CM},$$

где C — концентрация вещества, выраженная в молярной форме; m — концентрация вещества, выраженная в моляльной

форме; M — молекулярная (ионная) масса растворенного вещества; d — плотность раствора. Если концентрация вещества в подземной воде выражается в миллиграммах на килограмм*, то, обозначив эту единицу через p , получим

$$C = \frac{pd}{M}, \quad m = \frac{1000p}{(1000 - p)M}.$$

Различие между молярностью и моляльностью раствора не существенно для маломинерализованных вод, но увеличивается с ростом их минерализации. Поэтому моляльность целесообразно применять при изучении гидрогеохимических систем, содержащих более минерализованные воды. При термодинамических расчетах молярная и моляльная формы выражения концентраций вещества различаются по способам обозначения. При молярной форме выражения концентраций химические индексы ионов или других форм нахождения элемента в растворе принято ставить в квадратные скобки (например $[Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$) или обозначать их под индексом C ($C_{Ca^{2+}}$, $C_{SO_4^{2-}}$ и т. д.). Моляльные концентрации веществ обозначаются как m ($m_{Ca^{2+}}$, $m_{SO_4^{2-}}$ и т. д.).

2.2. ОСОБЕННОСТИ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К РЕАЛЬНЫМ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

В предыдущих разделах речь шла о модельных термодинамических системах, в растворах которых взаимовлияния между химическими частицами отсутствуют. Такие растворы называют *идеальными* и они характеризуются как бы бесконечным разбавлением. Теперь рассмотрим, какова специфика приложения изложенных термодинамических представлений к реальным гидрогеохимическим системам. *Гидрогеохимическая система* — это система взаимодействующих между собой веществ подземных вод, газов и горных пород. В таких реальных природных системах условия идеальности уже не соблюдаются. Реальные подземные воды, особенно более минерализованные, характеризуются значительными отклонениями от свойств идеальных растворов. Эти отклонения обусловлены активными электростатическими взаимодействиями между химическими частицами раствора, приводящими к существенным энергетическим изменениям свойств системы. Степень такого отклонения свойств реальных подземных вод от свойств идеального раствора изменяется в зависимости от того солевого фона, который формируется в подземных водах в зависимости от их химического состава и минерализации. Поэтому в приложе-

* В США эта единица обозначается *ppm*.

нии к реальным подземным водам при оценке концентраций веществ в водной фазе используется понятие *эффективной активной концентрации*, или *активности*, а при оценке концентраций веществ в газовой фазе — понятие *фугитивности* или *летучести*.

2.2.1. Активность веществ в растворе

Активность вещества в растворе a — это термодинамическая концентрация вещества в реальном (а не идеальном) растворе. Численно — это та величина, которой заменяют концентрацию C в уравнениях термодинамики, что делает их справедливыми (применимыми) при любых концентрациях веществ в растворе. Степень несовпадения активности с концентрацией определяется степенью отличия данного раствора от идеального. Количественно степень такого несовпадения определяется коэффициентом активности, равным величине отклонения свойств вещества в реальном растворе от его свойств в идеальном растворе. Коэффициент активности обозначается через γ — по молярной шкале концентраций и γ_m — по моляльной. Таким образом, активность вещества связана с его концентрацией следующим уравнением: $a = \gamma C = \gamma m$.

Исходя из этого, закон действующих масс для уравнения (2.1), характеризующего реакции в реальных подземных водах, приобретает вид

$$K = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}};$$

для уравнения (2.2)

$$K = \frac{a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{S}^{2-}}};$$

для реакции (2.3)

$$K = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2.$$

Соответственно произведение растворимости для реакции (2.5)

$$\text{ПР} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}},$$

а для реакции (2.6)

$$\text{ПР} = a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2.$$

Величина K в уравнении закона действующих масс, выражен-

ном с помощью активных концентраций веществ, называется *термодинамической константой равновесия*. При данных температуре и давлении она не зависит от концентраций веществ, имеющих в системе и участвующих в реакции; она не зависит также от природы и концентрации веществ, находящихся в системе, но не входящих в уравнение реакции.

Из гидрогеохимической практики известно, что маломинерализованные подземные воды с минерализацией до 0,1—0,2 г/л можно отождествлять по их свойствам с идеальным раствором. В таких подземных водах активности веществ близки к их концентрациям и соответственно коэффициент их активности приближается к единице. Для более минерализованных подземных вод такое отождествление уже недопустимо. В этом случае для термодинамических расчетов необходимо устанавливать коэффициент активности отдельных химических частиц подземных вод. Коэффициенты активности ионов, присутствующих в подземных водах, изменяются в зависимости от солевого фона раствора и поэтому для его вычисления необходимо знать ионную силу раствора.

Ионная сила раствора — это мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе. Она равна $I = 1/2 \sum C_i z_i^2$, где C_i — молярная концентрация каждого иона; z_i — заряд этого иона. В развернутом виде формула для вычисления ионной силы имеет вид:

$$I = \frac{C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots + C_n z_n^2}{2},$$

где $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ — молярные концентрации ионов; $z_1, z_2, z_3, \dots, z_n$ — соответствующие заряды этих ионов.

Поскольку при анализе воды концентрацию ионов выражают не только в миллиграммах на литр, но и в виде миллиграмм-эквивалентов (э), ионную силу удобно вычислять по формуле

$$I = \frac{\Sigma_{э_1} + 2\Sigma_{э_2} + 3\Sigma_{э_3}}{2 \cdot 10^3},$$

где $\Sigma_{э_1}, \Sigma_{э_2}, \Sigma_{э_3}$ — суммы миллиграмм-эквивалентов одно-, двух- и трехвалентных ионов, содержащихся в 1 л воды.

В качестве примера рассчитаем ионную силу морской воды. Запишем аналитически установленные концентрации главных компонентов, содержащихся в морской воде, мг/л: Na^+ 10 500; K^+ 380; Mg^{2+} 1350; Ca^{2+} 400; Cl^- 19 000; SO_4^{2-} 2700; HCO_3^- 140.

Условно примем, что эти компоненты содержатся в морской воде именно в тех химических формах, в которых выражены

анализ, т. е. в виде простых катионных и анионных химических форм. Тогда ионная сила морской воды будет равна:

$$C_{\text{Na}^+} = \frac{10500}{23 \cdot 10^3} = 0,4565; \quad C_{\text{Cl}^-} = \frac{19000}{35,453 \cdot 10^3} = 0,5359;$$

$$C_{\text{K}^+} = \frac{380}{39,098 \cdot 10^3} = 0,0097; \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{2700}{96,065 \cdot 10^3} = 0,0281;$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{1350}{24,305 \cdot 10^3} = 0,0555; \quad C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{140}{61,019 \cdot 10^3} = 0,0023;$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{400}{40,08 \cdot 10^3} = 0,010;$$

$$I = \frac{(0,4565 + 0,0097 + 0,5359 + 0,0023) + 4(0,0555 + 0,010 + 0,0281)}{2} = 0,69.$$

В данном случае мы не учитывали реальных миграционных форм химических элементов в морской воде и поэтому вычисленную ионную силу надо считать *формальной* в отличие от *эффективной*, когда такие миграционные формы учитывают. Подробно миграционные формы химических элементов в природных водах рассмотрены в главе 3.

Точная количественная связь ионной силы со свойствами растворов электролитов установлена только для разбавленных растворов. Она характеризуется наличием линейной зависимости свойств ионов от \sqrt{I} . Теоретически установлено, что в весьма разбавленных растворах с ионной силой 0,02—0,05 коэффициенты активности не зависят от природы ионов, кроме заряда, а только от величины ионной силы раствора. В таких растворах коэффициент активности ионов вычисляется по наиболее простому уравнению Дебая — Хюккеля

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I},$$

где A — константа, зависящая только от свойств воды при P и T ; z_i — заряд данного иона; I — ионная сила раствора.

При больших ионных силах раствора для вычисления коэффициента активности ионов используют более сложные формулы Дебая — Хюккеля и Девиса. Их обоснования и условия использования имеются в специальных работах по геохимии подземных вод [26].

При рассмотрении активности ионов для нас важно, что при увеличении ионной силы растворов коэффициенты активности ионов основательно снижаются, при этом чем больше заряд иона, тем больше это уменьшение (табл. 2.2 и рис. 2.1).

Из данных, приведенных в табл. 2.2 и на рис. 2.1, следует, что свойства ионов в минерализованных растворах основатель-

Таблица 2.2. Изменение коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы раствора

Ионная сила раствора	Коэффициенты активности ионов			
	однозарядных	двухзарядных	трехзарядных	четырезарядных
0,00	1,0	1,0	1,0	1,0
0,001	0,975	0,87	0,74	0,57—0,58
0,005	0,92—0,93	0,74—0,75	0,54	0,3—0,35
0,01	0,89—0,9	0,66—0,69	0,4—0,44	0,2
0,1	0,75—0,83	0,35—0,45	0,1—0,18	0,02—0,06
0,5	0,62	0,15	0,014	—

но отличаются от их свойств в разбавленных растворах, при этом, чем больше заряд иона, тем больше это отличие. Из изложенного о коэффициентах активности ионов следует, что увеличение ионной силы раствора должно вести к увеличению в нем растворимости различных соединений. Причина заключается в том, что с ростом ионной силы до определенного предела происходит уменьшение коэффициентов активности ионов и соответственно произведения растворимости этих соединений могут включать все большие (по мере роста ионной силы) концентрации свободных ионов. Это означает, что растворимость минералов и других природных соединений увеличивается с ростом минерализации взаимодействующих с ними подземных вод.

2.2.2. Парциальное давление и фугитивность (летучесть) газа

В основе термодинамических расчетов процессов, происходящих с участием газовой фазы, лежат уравнения, выведенные для идеальной газовой смеси. Идеальной газовой смесью называют такие газовые смеси, которые подчиняются уравнению состояния идеального газа; математическое выражение этого состояния имеет вид: $PV=nRT$ (где P — давление газа; V — объем газа; n — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура).

При температуре 20—25 °С большинство газов ведет себя почти идеально до давлений порядка 0,1 МПа. По мере снижения давления или при увеличении температуры геохимическое поведение газа становится все более идеальным. Для газа в идеальном состоянии принимается, что его концентрация равна активности и выражается парциальным давлением индивидуального газа. Парциальное давление газа в смеси обозначается индексом P_i . На основании закона Генри, пользуясь парциальным давлением газа, можно рассчитать порядок вероятных содержаний газа в воде при разных температу-

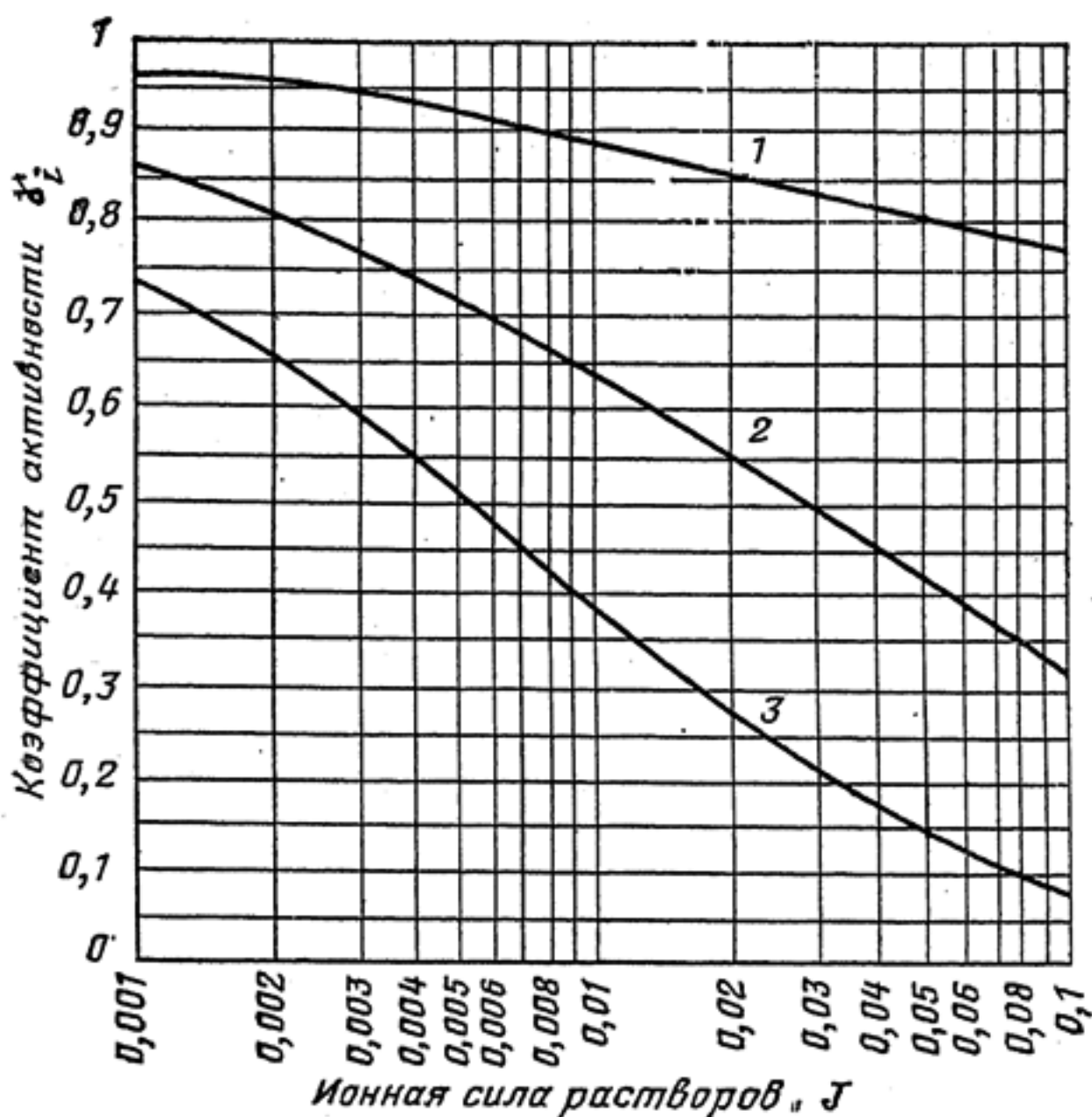


Рис. 2.1. Изменение средних значений коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы раствора (по Ф. Ф. Лаптеву и И. Ю. Соколову):

1—3 — соответственно одно-, двух- и трехзарядные ионы

рах. Рассчитаем, сколько может содержать углекислого газа вода при 0°C в случае ее равновесия с атмосферой. P_{CO_2} в атмосфере равно 30 Па. Растворимость CO_2 при 0°C в воде составляет 3360 мг/л. В соответствии с законом Генри в воде, находящейся в равновесии с атмосферой, должно находиться $3360 \cdot 30 \cdot 10^{-5} = 1,008$ мг/л CO_2 .

При росте давления и уменьшении температуры газ становится все менее идеальным, поскольку увеличивается взаимодействие молекул газа, уменьшается расстояние между ними. Поэтому с увеличением давления и уменьшением температуры свойства любого газа обнаруживают все большие отклонения от свойств идеального газа. Так как приемы термодинамических расчетов с использованием парциальных давлений газа уже не являются корректными, вводят величину эффективного давления, которая называется *фугитивностью* (или летучестью).

По аналогии с активностью веществ в растворе фугитивностью называется величина, подстановка которой вместо парциального давления в термодинамическое уравнение, выведенное для идеальных газов, делает это уравнение применимым к реальным газам, находящимся в неидеальном состоянии. Та-

ким образом, роль фугитивности газа по отношению к его парциальному давлению аналогична роли активности компонента раствора к его концентрации в этом растворе. Фугитивность еще можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказать такое же действие, как и идеальная система. Фугитивность газа $f_{T,P} = P\sigma_{T,P}$, где $\sigma_{T,P}$ аналогично коэффициенту активности называется *коэффициентом фугитивности*. Эта величина характеризует степень отклонения поведения газа от идеального состояния. При больших давлениях и низких температурах $f_i \neq P$, но с уменьшением давления и увеличением температуры $f \rightarrow P$ и $f/P \rightarrow 1$. Таким образом, фугитивность реального газа является функцией давления P , температуры T , а также концентраций каждого компонента в смеси. Она определяется опытным путем или же вычисляется на основе расчетов межмолекулярных взаимодействий в газе.

2.2.3. Гидратация ионов и активность воды

Гидратацией называют присоединение воды к различным веществам, находящимся как в растворенном, так и в твердом состояниях. В отличие от гидролиза гидратация не сопровождается образованием водородных и гидроксильных ионов. Различают гидратацию электролитов (ионов) в водных растворах и гидратацию, сопровождающуюся образованием твердых кристаллогидратов.

Главной причиной гидратации электролитов является притяжение полярных молекул воды электрически заряженными ионами. Гидратация электролитов в растворах является главной причиной их диссоциации на ионы — она затрудняет ассоциацию ионов, поскольку препятствует их обратному соединению в молекулы.

Для количественной характеристики способности электролитов к гидратации используют такое понятие, как *теплота гидратации*. Под этим термином понимают тепловой эффект процесса введения в раствор одного моля электролита, находящегося в виде свободных ионов в идеальном газовом состоянии. Ниже приводится теплота гидратации ионов (в кДж/г-ион):

H ⁺	1108,8	Mg ²⁺	1953,9	Al ³⁺	4614,1
Li ⁺	531,4	Ca ²⁺	1615,0	OH ⁻	510,4
Na ⁺	422,6	Sr ²⁺	1476,9	F ⁻	485,3
K ⁺	338,9	Ba ²⁺	1338,9	Cl ⁻	351,5
Rb ⁺	313,8	Zn ²⁺	2075,3	Br ⁻	318,0
Cs ⁺	280,3	Cd ²⁺	1836,8	I ⁻	280,3
NH ₄ ⁺	326,4	Fe ²⁺	2008,3	NO ₃ ⁻	309,6
Tl ⁺	343,1	Fe ³⁺	4853,4	SO ₄ ²⁻	1108,8
Ag ⁺	489,5	La ³⁺	3368,1	CO ₃ ²⁻	1326,3

Как видно из приведенных данных, абсолютные величины теплот гидратации ионов растут с уменьшением радиуса иона и ростом его заряда. Поэтому среди одновалентных ионов наиболее гидратированным является Li^+ , среди двухвалентных — Mg^{2+} , среди трехвалентных — Fe^{3+} .

Степень гидратации ионов в растворе зависит от концентрации и температуры раствора. С ростом минерализации раствора и его температуры гидратация ионов уменьшается.

Гидратации подвержены не только соединения, растворенные в водной фазе, но и многие твердые соединения, осаждающиеся из этой фазы. При этом формируются так называемые *кристаллогидраты*, под которыми понимаются соли определенного состава и строения, содержащие молекулярную воду в виде индивидуальных частиц. Типичные представители кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (термонатрит), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит) и др. Кристаллогидраты образуются при кристаллизации из насыщенных и пересыщенных водных растворов.

Для многих веществ известно несколько кристаллогидратов различного состава. Например, Na_2CO_3 дает индивидуальные кристаллогидраты с одной и десятью молекулами воды; MgCl_2 — с двумя, четырьмя, шестью и восемью молекулами и т. д. Все эти соединения обладают строго индивидуальными свойствами и имеют различную растворимость. При определенной температуре кристаллогидрат находится в равновесии с безводным веществом только при строго определенном давлении водяного пара в окружающем пространстве. Это давление называется *давлением диссоциации кристаллогидрата*. Оно индивидуально для каждого кристаллогидрата и увеличивается с ростом температуры. Поэтому при повышении температуры или при взаимодействии с атмосферой многие кристаллогидраты теряют кристаллическую воду.

С понятием гидратация воды тесно связано понятие *активность воды*, поскольку именно способность ионов к гидратации определяет эту активность. Активность воды — это термодинамическая концентрация свободной H_2O . Это та часть воды, которая не связана в гидратных оболочках ионов электролитов. В настоящее время активность воды вычисляется на основе экспериментальных измерений давления пара H_2O над раствором, а также значений осмотических коэффициентов φ . В растворе одного электролита она связана с этими коэффициентами следующим уравнением:

$$\ln a_w = -\frac{\psi m \varphi}{55,51},$$

где m — моляльность раствора; ψ — суммарное число ионов, на которые диссоциирует одна молекула данного электролита; 55,51 — число молей H_2O в 1 кг воды.

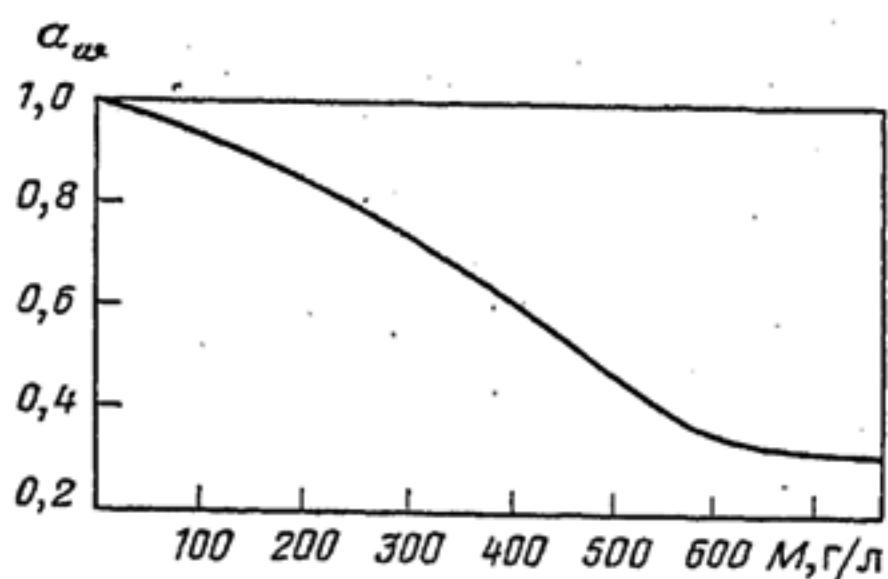


Рис. 2.2. Изменение активности воды в подземных водах в зависимости от их минерализации

По расчетам Г. А. Соломина, активность воды изменяется от ~ 1 в маломинерализованных подземных водах до $\sim 0,3$ в наиболее минерализованных рассолах с минерализацией ~ 700 г/л (рис. 2.2). Поэтому при оценке способности минерализованных подземных вод к образованию различных кристаллогидратов неучет активности воды в ПР кристаллогидратов ведет к существенным ошибкам. Так, при расчете возможности образования гипса из рассолов должно оцениваться соотношение

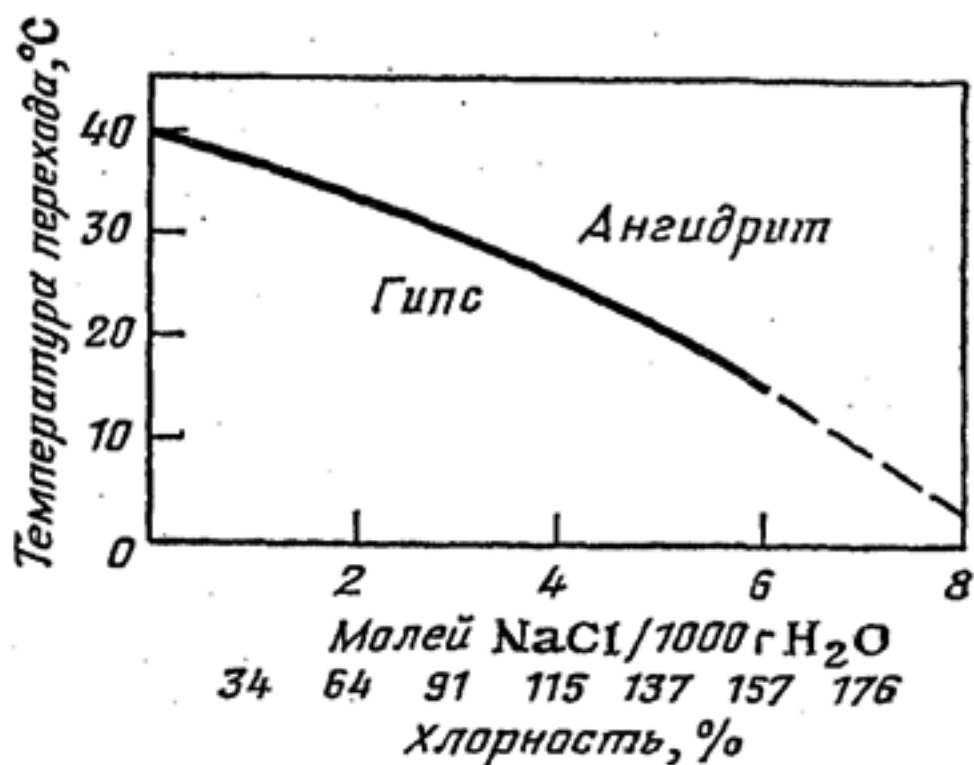
$$r = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_w^2}{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

Активность воды совместно с температурой определяют условия перехода кристаллогидратов в их безводные модификации. С ростом минерализации подземных вод, сопровождающейся уменьшением активности воды, предпочтительнее становится образование безводных соединений. Типичны в этом отношении соотношения между гипсом и ангидритом — последний образуется из более минерализованных подземных вод и при большей температуре (рис. 2.3).

2.3. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ПРИМЕНЯТЬ К НИМ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основой приложения методов химической термодинамики для изучения реальных гидрогеохимических систем являются положения о частичных и локальных равновесиях. Понятие частичного равновесия означает, что в неравновесной в целом гидрогеохимической системе, характеризующейся множеством химических реакций, может выполняться химическое равновесие для одной (или отдельных) реакции. Это означает, что данная химическая реакция релаксирует к химически равновесному состоянию быстрее изменения внешних переменных параметров и других реакций. Понятие частичного равновесия является временным. Локальное равновесие в системе устанавливается тогда, когда фазы, находящиеся в контакте, обратимо

Рис. 2.3. Влияние минерализации воды и ее температуры на преобразования в системе «гипс — ангидрит» (по П. Соненфельду)



(в термодинамическом смысле) взаимодействуют друг с другом (например, такое равновесие может установиться по границам зерен). На основе принципа локальных равновесий неравновесную в целом гидрогеохимическую систему часто можно разделить на ряд пространственных участков, для которых в данный момент времени выполняются условия химического равновесия. Такие отдельные участки системы находятся друг с другом в неравновесных соотношениях и это в целом обеспечивает, неравновесность крупных гидрогеохимических систем.

Вероятность существования частичных и локальных равновесий неодинакова в гомогенных и гетерогенных системах. Скорости релаксации в первых системах настолько велики, что системы могут релаксировать к химически равновесным состояниям при изменении внешних условий очень быстро. Так, растворенные формы углекислоты (карбонатные системы) релаксируют к равновесным состояниям практически мгновенно. Даже для окислительно-восстановительных процессов скорости релаксации к равновесным состояниям велики, и такие процессы реализуются в течение нескольких дней.

Более сложными являются гетерогенные системы с межфазовыми взаимодействиями (особенно системы «подземная вода — порода»). Однако в них существуют частичные и локальные равновесия. Установлению этих равновесий способствует уменьшение скоростей фильтрации подземных вод и увеличение времени межфазовых взаимодействий при неизменных внешних условиях. Даже в корях выветривания могут наблюдаться приближения к частичным равновесиям. Например, при растворении силикатов и алюмосиликатов постоянно сохраняется неравновесность системы «силикат — подземная вода», но возникают равновесные состояния этих же подземных вод с вторичными гипергенными новообразованиями, развивающимися по первичным силикатам. При этом система «вода — порода», постоянно сохраняя неравновесность по отношению к первичным силикатам, обычно проходит через последова-

тельный ряд равновесий с вторичными новообразованиями. Из раствора, неравновесного по отношению к исходным первичным минералам, образуются те минералы, с которыми согласно принципу частичного равновесия в определенный момент времени равновесен раствор данного химического состава. Это означает, что в результате реакций твердой фазы с раствором возникает вторичный продукт, равновесный с раствором, но неравновесный по отношению к исходной твердой фазе. Несмотря на установившееся равновесие между вторичными образованиями и раствором, первичная твердая фаза реагирует с водной фазой и процесс растворения продолжается. Изменение химического состава раствора будет длиться до тех пор, пока вся система «исходные минералы — подземная вода» не придет в устойчивое термодинамическое равновесие. Длительность водообмена в гидрогеологических структурах (особенно при малых скоростях движения подземных вод) обычно определяет возникновение в таких структурах крупных полей, в пределах которых выполняются принципы частичного химического равновесия в системе «подземная вода — порода».

Изложенный в настоящей главе материал позволяет сформулировать следующие принципы использования методов равновесной химической термодинамики в геохимии подземных вод.

1. Концепция локальных и частичных равновесий в гидрогеохимических системах дает возможность использовать весь арсенал методов химической термодинамики для познания и прогноза различных геохимических процессов и явлений.

2. Расчеты, основанные на методах равновесной химической термодинамики, играют роль ориентира при гидрогеохимических исследованиях. Они помогают устанавливать возможность протекания различных процессов в данных гидрогеохимических ситуациях, но оставляют открытым вопрос об их реализации. Поэтому результаты расчетов, основанных на таких методах, в гидрогеохимии могут быть использованы только для вероятностного прогнозирования процессов и явлений.

Все выводы, сделанные на основе методов химической термодинамики, следует оценивать с помощью независимых объективных критериев, которыми прежде всего являются результаты конкретных полевых и экспериментальных исследований. Основной критерий правильности термодинамических выводов — подтверждение их конкретными природными наблюдениями и экспериментальными исследованиями. Отсюда следует, что современные гидрогеохимические исследования должны быть синтезом, объединяющим применение: а) методов химической термодинамики, позволяющих прогнозировать и объяснять причины тех или иных гидрогеохимических явлений; б) классических полевых гидрогеохимических и эксперимен-

тальных методов, результаты которых помимо специальных задач должны рассматриваться в качестве независимых и объективных критериев степени достоверности процессов и явлений, прогнозируемых на основе методов термодинамики.

Контрольные вопросы

1. Есть ли разница между понятиями термодинамическая *равновесность* и *обратимость*?
2. От чего зависит произведение растворимости? Зависит ли оно от состава раствора?
3. В чем разница между произведением растворимости и растворимостью?
4. В чем разница между молярностью раствора и его моляльностью?
5. Какие условия способствуют установлению равновесных термодинамических состояний в реальных гидрогеохимических системах?
6. Каков геохимический смысл коэффициента активности ионов? От чего он зависит и как влияет на геохимические процессы?
7. Имеется ли разница между формальной и эффективной ионной силой. Какие гидрогеохимические условия способствуют возникновению этой разницы?
8. Какой геохимический смысл понятия *активность воды* в гидрогеохимических системах?
9. Что Вы понимаете под термодинамическими расчетами в гидрогеохимии? В чем их особенности?
10. Назовите термодинамические параметры. Что они характеризуют?
11. Охарактеризуйте свойства реальных гидрогеохимических систем, которые необходимо знать при применении химической термодинамики.

Глава 3

МИГРАЦИОННЫЕ ФОРМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

3.1. ЗНАЧЕНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОГЕОХИМИИ

Одним из основных достижений геохимии природных вод за последние 30 лет является открытие многообразия форм существования химических элементов в природных водах. Разные соединения одного и того же элемента имеют различные термодинамические, физико-химические и гидрогеодинамические параметры и характеристики (свободные энергии, коэффициенты диффузии и др.). Поэтому процессы миграции элементов и их распределение при взаимодействиях «вода — порода» невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная их миграционных форм в подземных водах различного химического состава. Например, легко гидролизующиеся элементы, такие, как Al, Fe (III), Be, Ti, Th и др. («элементы-гидролизаты», по В. М. Гольдшмидту) образуют в водных растворах гидроксиды с очень низкими ($< 10^{-20}$) значениями произведения растворимости, поэтому их миграция в виде простых

катионов в природных водах крайне ограничена. В случае нахождения этих элементов в подземных водах в виде комплексных соединений с фтором, органическими веществами и др. они гораздо труднее подвергаются гидролизу, и интервал их осаждения из подземных вод может быть сдвинут далеко в щелочную сторону. Геохимическими последствиями этого является расширение кислотно-щелочного диапазона водной миграции гидролизующихся элементов. Образование комплексных соединений элементов переменной валентности расширяет окислительно-восстановительные границы их водной миграции. Существование различных состояний одного и того же элемента в водах влияет на их участие в ионообменных процессах и процессах сорбционного соосаждения, так как в обмен и сорбцию вступают не только простые катионы и анионы, но и соединения иной величины заряда и даже с зарядом противоположного знака.

Установление миграционных форм элементов необходимо для решения многих задач гидрогеохимии. Уравнения закона действующих масс, с помощью которых изучают равновесия, выражены через активности индивидуальных веществ — форм их существования. Использование в этих уравнениях аналитически определенных концентраций элемента, представляющих собой часто сумму концентраций многих его форм существования, может привести к грубым погрешностям. Игнорируя комплексообразование, невозможно правильно оценить степень насыщенности воды по отношению к тем или иным минералам, дать точный расчет растворимости данного минерала в природных водах и т. д. Только с учетом миграционных форм элементов можно правильно интерпретировать результаты измерений окислительно-восстановительного потенциала E_h вод, строить графики полей устойчивости минералов в координатах E_h — pH и пользоваться ими. Чем выше заряд иона и минерализация воды, тем сильнее концентрация свободных (т. е. не связанных в комплексные соединения) ионов отличается от аналитической концентрации. Например, для Fe^{3+} это различие обычно достигает многих порядков.

При исследованиях в области охраны окружающей среды первостепенное значение имеет то обстоятельство, что разные миграционные формы одного и того же элемента имеют иногда резко различную токсичность. Например, по отношению к водным организмам неорганические соединения $As(III)$ на порядок более токсичны, чем соединения $As(V)$.

По степени токсичности может быть выстроен ряд: арсин AsH_3 > арсениты > арсенаты > органические соединения As .

Биогеохимический эффект сложных состояний элементов не адекватен эффекту их простых форм. Так, фтор (при содержаниях $> 1,5$ мг/л), будучи токсичным для человека в случае

нахождения его в водах в виде F^- , перестает быть таковым при существовании его в этих водах в виде BF_4^- . Экспериментально установлено, что введение в организм человека токсичных доз фтора в виде BF_4^- исключает риск заболевания человека флюорозом, так как это соединение хуже усваивается организмом.

Катионные формы меди (Cu^{2+} , $CuOH^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$) существенно опаснее ее нейтральных или анионных форм. В то же время токсичность металлорганических форм Pb и Hg иногда значительно сильнее, чем неорганических. Связывание Cd, Cu, Pb, Hg в фульватные и гуматные комплексы резко понижает их вредное воздействие.

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

3.2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МИГРАЦИОННЫХ ФОРМАХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Химические элементы в подземных водах могут находиться в виде взвеси, коллоидов и истинно растворенных состояний. К взвесям относят частицы, имеющие размер более 0,5 мкм. Частицы меньшего размера являются коллоидными и растворенными формами. Границу между ними в большинстве случаев провести трудно, так как она подвижна и зависит от химических свойств элементов и образуемых ими форм.

Взвеси не имеют практической геохимической значимости для миграции химических элементов в подземных водах. Вместе с другими формами химических элементов они могут быть только в аллювиальных водах, а также в прифилтровых зонах разведочных и эксплуатационных скважин. Коллоиды в геохимии подземных вод играют также подчиненную роль. Коллоиды — это системы с предельно высокой дисперсностью при условии сохранения гетерогенности, т. е. поверхности раздела между дисперсной фазой и средой. Но в реальных условиях формирования подземных вод границу между коллоидами элементов и их растворенными формами провести

трудно. Считают, что коллоиды в подземных водах образуют только отдельные макроэлементы подземных вод, такие как кремний, поскольку мета- и ортокремниевые кислоты являются полимерными соединениями, а также элементы-гидролизаты — Al, Fe (III), Mn (IV) и др., гидролизующиеся в подземных водах с образованием малорастворимых соединений.

Например, после гидролиза $\text{Fe (III)} : \text{Fe}^{3+} + n\text{OH}^- = \text{Fe(OH)}_n^{3-n} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3^0$ происходит полимеризация, т. е. объединение молекул мономера в крупные коллоидные макромолекулы $[\text{Fe(OH)}_3]_n$, способствующие образованию минерального гидроксида железа — лимонита $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Коллоидные формы также образуют многие элементы при формировании сложных ассоциированных комплексных соединений (см. раздел 3.3) с органическими веществами гумусового ряда. Макромолекулы соединений органических веществ гумусового происхождения с этими элементами имеют большой размер и поэтому с этих позиций формально их следует считать коллоидными соединениями. Преобладающими миграционными формами химических элементов в подземных водах являются истинно растворенные формы. Они разнообразны и представлены диссоциированными ионами сильных электролитов, недиссоциированными молекулами (особенно органическими), комплексными соединениями.

3.3. РАСТВОРЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД.

ПОНЯТИЕ О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ

Растворенные вещества подземных вод можно разделить на простые недиссоциированные формы и сложные комплексные соединения.

К простым относятся такие формы, составляющие которых не могут существовать в растворе отдельно. Например, анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} в подземных водах не диссоциируют и составляющие их ионы C^{4+} , S^{6+} в подземных водах не существуют. Среди простых форм выделяют положительно заряженные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.), отрицательно заряженные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- и др.) и нейтральные недиссоциирующие молекулы (CH_4 , CO_2 , NH_3 , O_2 и др.).

Но в такой сложной многокомпонентной системе, как подземные воды, многие химические элементы находятся не только в виде простых ионов — продуктов диссоциации веществ, но и в виде ассоциированных соединений различной степени сложности. Здесь важно знать, что в подземных водах происходит не только диссоциация веществ на отдельные ионы, но и противоположный процесс ассоциации этих ионов в сложные соединения. Ассоциация ионов — это образование из противоположно заряженных простых ионов более сложных частиц ассоциатов. Чем больше концентрация веществ в подземных во-

дах, тем большее значение имеет в этих водах процесс ассоциации ионов. Важнейшим следствием ассоциации ионов в подземных водах является образование этими ионами комплексных соединений.

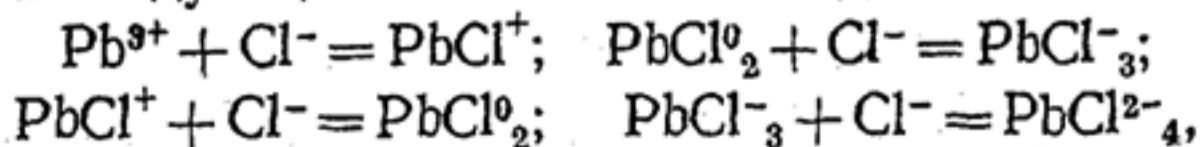
Комплексное соединение — это форма, образованная ассоциацией двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо.

Так, например, в подземных водах кальций образует следующие комплексные соединения: CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , CaSO_4^0 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, CaCl^+ ; магний — MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 , MgSO_4^0 , $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, MgCl^+ и др.; свинец — PbHCO_3^+ , PbCO_3^0 , PbSO_4^0 , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbHS^+ и др.; бериллий — BeF^+ , BeF_2^0 , BeF_3^- , BeF_4^{2-} , BeCO_3^0 , $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-n}$ и др.; алюминий — AlF_n^{3-n} , $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$, $\text{Al}(\text{SO}_4)^{3-2n}$ и др.

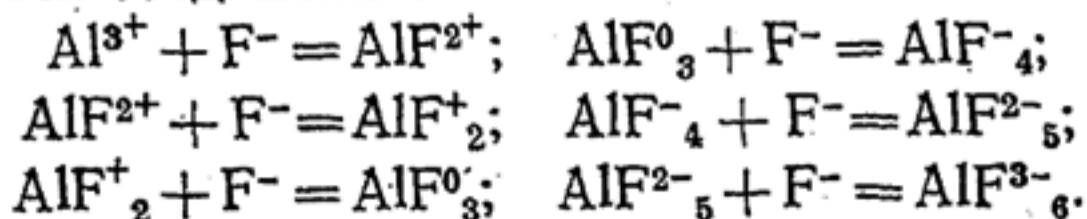
В любом комплексном соединении выделяют центральную группу (ядро) и окружающие ее лиганды (или адденды)*. Роль центральной группы в большинстве комплексов играют катионы: простые — Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и т. д. или более сложные типа иона уранила UO_2^{2+} , ванадила VO^{2+} и др. Совокупность лигандов, непосредственно связанных с ядром, называют *координационной сферой*, а их число *координационным числом*. Это координационное число не всегда совпадает с зарядом иона (чаще больше него). Причина заключается в том, что координационное число определяется законами кристаллохимии и зависит от отношения заряда и радиуса иона. Так, например, бериллий и свинец при заряде 2 имеют координационное число 4 и это означает, что они могут присоединить до четырех анионов-лигандов. Алюминий при заряде 3 имеет координационное число 6 и т. д.

Важнейшее свойство комплексных соединений — образование комплексов с последовательно увеличивающимся числом лигандов вплоть до координационно насыщенного соединения.

Например, при образовании хлоридных комплексов свинца образуются следующие комплексные соединения:



а при образовании фторидных комплексных соединений алюминия образуются соединения:



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

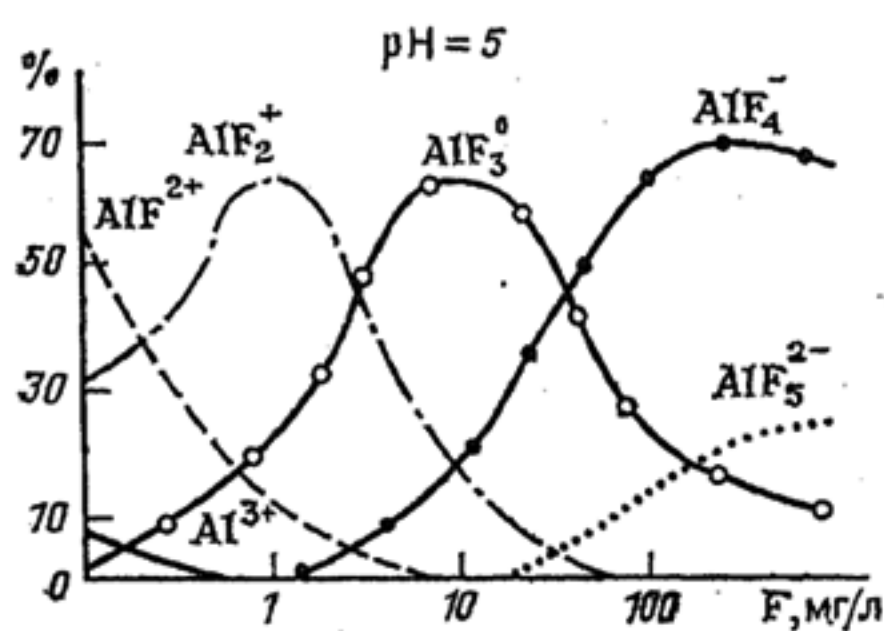


Рис. 3.1. Соотношение между формами алюминия в системе $\text{Al}^{3+}-\text{F}^{-}-\text{OH}^{-}$ при pH, равном 5 и 7 (расчетные данные для 25°C)

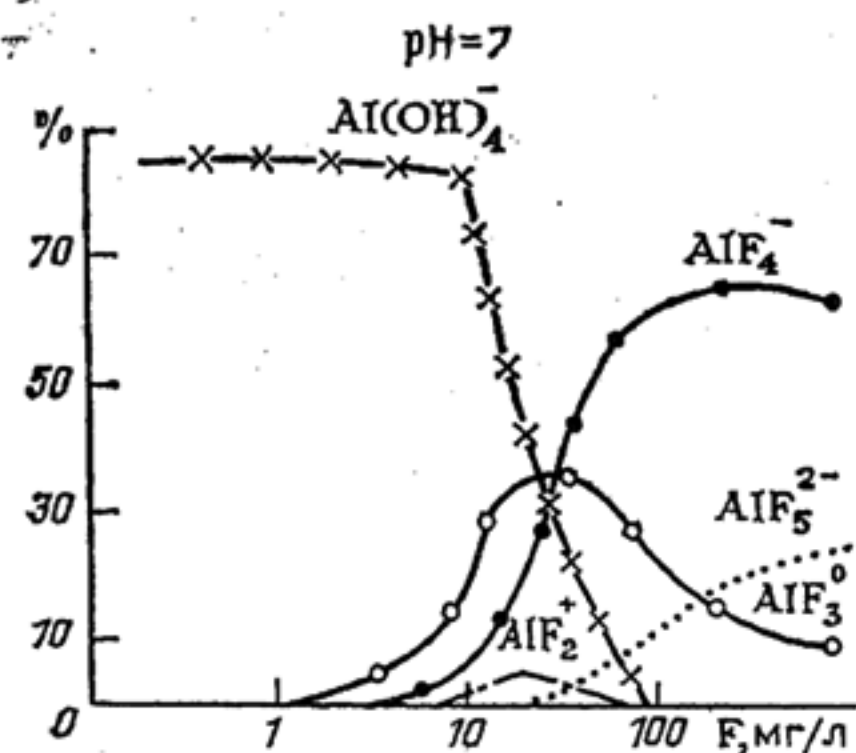
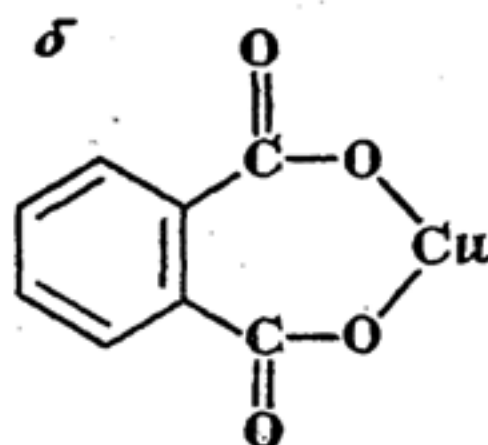
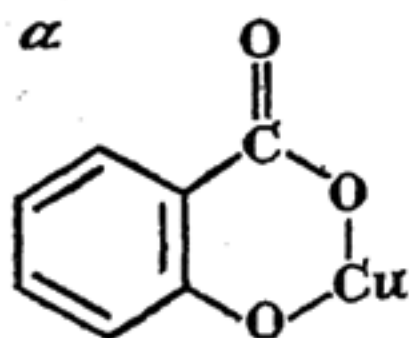
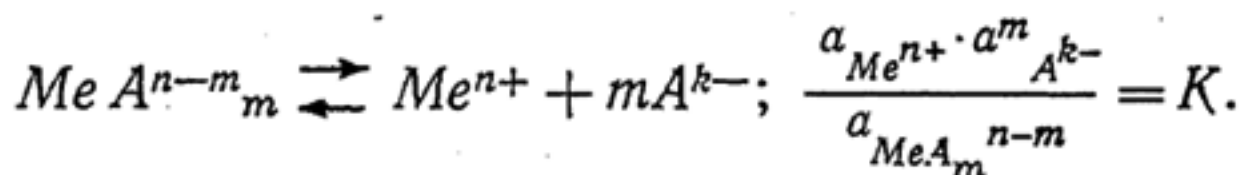


Рис. 3.2. Хелатизация иона меди Cu^{2+} салициловой (а) и фталевой (б) кислотами [51]



Кинетика процессов ассоциации — диссоциации между ионами в растворе такова, что в большинстве случаев в системе ступенчато образующихся комплексных соединений быстро достигается термодинамическое равновесие.

Активная концентрация комплексного соединения связана с концентрациями составляющих его ионов законом действующих масс:

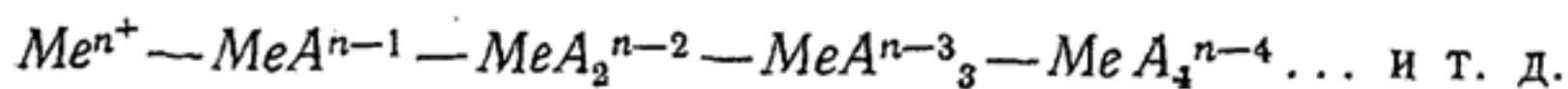


Характеристикой комплексного соединения служит так называемая константа нестойкости, являющаяся константой равновесия показанной реакции, или обратная ей величина $1/K = K'$,

называемая константой устойчивости. В практике термодинамических расчетов также широко применяют величину pK , являющуюся отрицательным логарифмом значения константы нестойкости ($pK = -\lg K$) и в этом случае $\lg K' = pK$).

Диссоциация комплексного соединения происходит ступенчато (например, $\text{AlF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{AlF}_5^{2-} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_4^- + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3^0 + 3\text{F}^- = \text{AlF}_2^+ + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+} + 5\text{F}^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$). Поэтому применяют полную (K) и ступенчатые (k_1, k_2, \dots, k_i) константы нестойкости комплексных соединений, связанные между собой выражением $K = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_i$ или $pK = pk_1 + pk_2 + \dots + pk_i$.

Состав комплексных соединений какого-либо элемента в подземных водах при прочих равных условиях зависит от концентраций анионов-лигандов. Изменение концентраций лигандов в системе $\text{Me}^{n+} + m\text{A}^-$ приводит к формированию целой гаммы соединений, находящихся между собой в динамическом равновесии,



При увеличении активностей лиганда равновесие в указанном ряду сдвигается в правую сторону к конечным членам ряда (рис. 3.1). Устойчивость образуемых при этом комплексных соединений изменяется — наиболее устойчивы комплексные соединения первых ступеней комплексообразования. С ростом ступеней комплексообразования степень устойчивости этих соединений уменьшается. Так, pK_{BeF^+} равен ~ 5 , а $pK_{\text{BeF}_2^-}$ ~ 2 .

Константы нестойкости (и устойчивости) комплексных соединений, а также их стандартные свободные энергии, позволяющие вычислять эти константы, приведены во многих справочных изданиях [5, 26, 29, 49].

Знание значений констант комплексных соединений и их свободных энергий позволяет рассчитывать вероятные неорганические состояния элементов в подземных водах.

При изучении комплексных соединений в подземных водах используют такие понятия, как ионные пары, смешанные комплексы, полиядерные комплексы, хелаты.

Ионные пары — это бинарные комплексы типа MeL , например, CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , NaSO_4^- и т. д.

Смешанные комплексы — это комплексы, в состав которых входят разные лиганды. Примерами таких комплексов могут быть $\text{Fe}(\text{OH}, \text{FK})^0$, $\text{BeF}(\text{OH})_2^-$ и т. д.

Полиядерные комплексы — это сложные комплексы, в которых лиганд может образовывать связь с другим центральным атомом, играя роль мостика между центральными ионами. Такие комплексы могут содержать два и более центральных ионов. Примерами подобных полиядерных комплексов являются $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Be}_2(\text{OH})_3^+$ и др.

Хелат — это сложный комплекс, в котором центральный ион связан с двумя функциональными группами лиганда, в результате чего образуется циклическая структура (рис. 3.2). Такие структурные связи определяют значительную устойчивость хелатных комплексных соединений. В подземных водах подобные соединения образуют многие элементы (особенно поливалентные Fe, Al и др.) с органическими веществами гумусового ряда. Хелатные комплексные соединения этих элементов с фульвокислотами и гуминовыми кислотами весьма устойчивы и поэтому эти элементы прекрасно мигрируют в подземных водах, содержащих такие органические вещества.

Комплексные соединения образуются уже в маломинерализованных подземных водах, но особенно важное значение они приобретают по мере роста минерализации этих вод. Так, в маломинерализованной воде четвертичного горизонта белорусской части Полесья, имеющей состав, мг/л:
 Na+K 13,0; Ca 10,0; Mg 6,0; Fe 1,1; Cu 0,011; Pb 0,010; Mn 1,3;
 HCO₃ 78,0; SO₄ 3,0; Cl 13,0; ФК 31,8; pH 6,5; Eh +330 мВ;

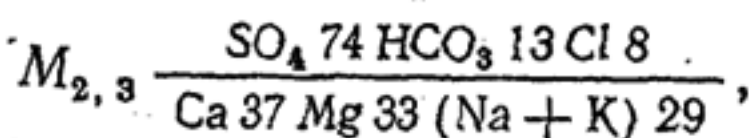
$$M_{0,15} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 74 Cl 22}}{\text{Ca 36 Mg 34 (Na + K) 30}}$$

компоненты находятся в следующих формах (в % для каждого компонента):

<i>Кальций</i>		<i>Гидрокарбонат</i>		<i>Медь</i>	
Ca ²⁺	98,15	FeSO ₄ ⁰	0,26	PbHCO ₃ ⁺	2,25
CaSO ₄ ⁰	0,38	FeHCO ₃ ⁺	5,31	PbCO ₃ ⁰	0,1
CaHCO ₃ ⁺	0,78	FeCO ₃ ⁰	0,59	PbCl ⁺	0,7
CaCO ₃ ⁰	0,01	FeCl ⁺	0,05	PbФК ⁰	31,15
CaФК ⁰	0,67	Fe(HCO ₃) ₂ ⁰	0,04	Pb(ФК) ₂ ²⁻	0,81
		FeФК ⁰	7,34	Pb(HCO ₃) ₂ ²⁻	0,01
<i>Магний</i>		<i>Марганец</i>		<i>Хлор</i>	
Mg ²⁺	98,12	Mn ²⁺	92,87	Cl ⁻	99,99
MgSO ₄ ⁰	0,32	MnSO ₄ ⁰	0,32		
MgHCO ₃ ⁺	0,54	MnHCO ₃ ⁺	3,43	<i>Фульвокислоты</i>	
MgФК ⁰	1,00	MnCO ₃ ⁰	0,16	ФК ²⁻	34,58
		MnCl ⁺	0,03	НФК ⁻	0,56
		MnФК ⁰	3,16	СаФК ⁰	22,07
		Mn(HCO ₃) ₂ ⁰	0,02	MgФК ⁰	32,72
				MnФК ⁰	9,91
<i>Натрий</i>		<i>Свинец</i>			
Na ⁺	99,97	Pb ²⁺	61,01		
NaSO ₄ ⁰	0,01	PbOH ⁺	3,29		
		PbSO ₄ ⁰	0,65		
<i>Сульфат</i>					
SO ₄ ²⁻	94,02				
NaSO ₄ ⁻	0,21				
CaSO ₄ ⁰	3,0				
MgSO ₄ ⁰	2,52				
<i>Железо</i>					
Fe ²⁺	86,29				
FeOH ⁺	0,07				

В подземной воде сульфатного состава водоносного горизонта С₁ (Донбасс), имеющей химический состав, мг/л:

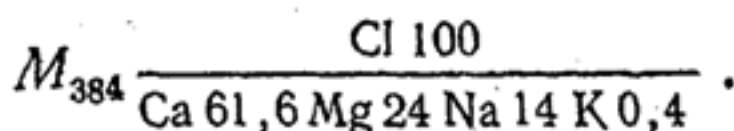
Na+K=231,0; Ca 257,0; Mg 139,0; Cu 0,0011; Pb 0,0058; Mn 0,01; HCO₃ 277,0; SO₄ 1210,0; Cl 98,0; pH 6,9; Eh+270 мВ;



компоненты находятся в следующих формах (в % от суммы молярных концентраций всех форм каждого компонента):

<i>Кальций</i>		CaSO ₄ ⁰	12,83	Mn(SO ₄) ₂ ²⁻	2,69	
Ca ²⁺	69,9	MgSO ₄ ⁰	10,27	Mn(HCO ₃) ₂ ⁰	0,1	
CaSO ₄ ⁰	25,2			<i>Гидрокарбонат</i>		
CaHCO ₃ ⁺	1,46	<i>Медь</i>			HCO ₃ ⁻	78,35
Ca(SO ₄) ₂ ²⁻	1,56	Cu ²⁺	15,49	H ₂ CO ₃ ⁰	18,13	
CaCO ₃ ⁰	0,07	CuOH ⁺	1,36	NaHCO ₃ ⁰	0,10	
		CuSO ₄ ⁰	6,43	CaHCO ₃ ⁺	2,07	
<i>Магний</i>		CuHCO ₃ ⁺	19,93	MgHCO ₃ ⁺	1,33	
Mg ²⁺	73,78	CuCO ₃ ⁰	42,48			
MgSO ₄ ⁰	22,64	CuCl ⁺	0,05	<i>Свинец</i>		
MgHCO ₃ ⁺	1,06	Cu(SO ₄) ₂ ²⁻	0,98	Pb ²⁺	38,7	
MgCO ₃ ⁰	0,04	Cu(HCO ₃) ₂ ⁰	2,38	PbOH ⁺	3,39	
Mg(SO ₄) ₂ ²⁻	2,34	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	10,87	PbSO ₄ ⁰	39,11	
				PbHCO ₃ ⁺	3,74	
<i>Натрий</i>		<i>Марганец</i>			PbCO ₃ ⁰	0,38
Na ⁺	97,95	Mn ²⁺	67,77	PbCl ⁺	1,89	
NaSO ₄ ⁻	1,95	MnSO ₄ ⁰	22,02	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	12,29	
Na(SO ₄) ₂ ³⁻	0,05	MnHCO ₃ ⁺	6,54	Pb(HCO ₃) ₂ ⁰	0,06	
		MnCO ₃ ⁰	0,66			
<i>Сульфат</i>		MnCl ⁺	0,08	Cl ⁻	99,94	
SO ₄ ²⁻	69,83					
NaSO ₄ ⁻	1,56					

И, наконец, в рассоле, имеющем химический состав, мг/л: Na 22 366; K 1000; Ca 87 000; Mg 20 500; Fe 1500; Mn 800; Zn 25; Cu 0,5; Pb 0,1; Cl 251 500; SO₄ 202; HCO₃+CO₃ не обн.; pH 4,3;



Компоненты находятся в следующих формах:

<i>Кальций</i>		<i>Магний</i>		<i>Медь</i>	
Ca ²⁺	30,2	Mg ²⁺	30,2	Cu ²⁺	0,8
CaSO ₄ ⁰	0,1	MgSO ₄ ⁰	0,1	CuCl ⁺	25,6
CaCl ⁺	40,6	MgCl ⁺	40,6	CuCl ₂ ⁰	73,0
CaCl ₂ ⁰	29,1	MgCl ₂ ⁰	29,1		
				<i>Хлор</i>	
<i>Марганец</i>		<i>Цинк</i>		Cl ⁻	53,9
Mn ²⁺	3,0	Zn ²⁺	0,7	NaCl ⁰	2,8
MnCl ⁺	39,8	ZnCl ⁺	27,1	MgCl ⁺	4,8
MnCl ₂ ⁰	57,2	ZnCl ₂ ⁰	72,1	MgCl ₂ ⁰	6,9
				CaCl ⁺	12,8
<i>Сульфат</i>		<i>Железо</i>		CaCl ₂ ⁰	17,8
NaSO ₄ ⁻	0,6	Fe ²⁺	1,5		
CaSO ₄ ⁰	74,6	FeCl ⁺	40,4	PbCl ⁺	5,2
MgSO ₄ ⁰	24,6	FeCl ₂ ⁰	58,0	PbCl ₂ ⁰	94,8
				<i>Свинец</i>	

3.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ИХ ВЕРОЯТНЫМ РАСТВОРЕННЫМ ФОРМАМ МИГРАЦИИ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Классификация вероятных миграционных форм химических элементов в подземных водах основана на анализе кислотно-основных свойств элементов, определяемых по таким физико-химическим показателям, как *ионный потенциал** и *электроотрицательность***. Чаще для отнесения элементов к той или иной группе по миграционным формам используют ионный потенциал элемента. Он легко вычисляется по данным, приведенным на рис. 3.3.

Исходя из значений ионного потенциала и электроотрицательности все химические элементы по их вероятным миграционным формам в подземных водах делятся на следующие три группы (табл. 3.1).

1. *Катиногенные элементы* (ионный потенциал обычно менее 2, электроотрицательность менее 600 кДж/моль). Это элементы, образующие большие положительно заряженные ионы с низким зарядом (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Fe (II), Mn (II) и др.). В водных растворах они чаще образуют простые свободные катионы Me^{n+} .

2. *Элементы-гидролизаты*, которые по их формам миграции в подземных водах точнее следует называть *элементами-комплексобразователями* (ионный потенциал обычно 2—10, электроотрицательность 600—1100 кДж/моль). Все эти элементы характеризуются низкой растворимостью своих гидроксидных соединений (именно поэтому в геохимии их называют элементами-гидролизатами). Но они способны и к образованию многочисленных хорошо растворимых комплексных соединений с ведущими катионами подземных вод. И поэтому в гидрогеохимии их логичнее называть элементами-комплексобразователями.

Миграция этих элементов в природных водах может происходить в виде целой гаммы комплексных соединений, которые могут иметь как положительный, так и отрицательный заряды. Многие из этих элементов в подземных водах обладают свойством амфотерности.

3. *Аниногенные элементы* (ионный потенциал более 10, электроотрицательность более 1100 кДж/моль). В своих выс-

* Ионный потенциал представляет собой отношение заряда иона z к величине его ионного радиуса (r_i).

** Электроотрицательность представляет собой энергию притяжения данным атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами. Величина электроотрицательности характеризует силовое поле атомного ядра и зависит от валентности, проявляемой данным атомом в соединении, а также от строения электронной оболочки атома и ее завершенности.

ших валентностях эти элементы образуют небольшие высокозаряженные ионы, дающие в растворе устойчивые оксианионы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и др.).

Важно знать, что один и тот же элемент при разных степенях окисления образует различные миграционные формы. Так, Mn (II) z/r_i 2,2 — катион, Mn (IV) z/r_i 7,69 — типичный гидролизат, а Mn (VII) z/r_i более 10 проявляет анионогенные свойства, он образует оксианион MnO_4^- . Аналогичные свойства изменения миграционных форм характерны для Cr (III) и Cr (V), As (III) и As (V) и других элементов с переменной валентностью.

Комментируя эту классификацию химических элементов по их формам миграции в подземных водах, следует подчеркнуть следующее. Деление элементов на три группы надо рассматривать только в вероятностном плане, характеризующем общую тенденцию элементов к катионо- или анионогенности. Внешние геохимические условия (химический состав подземных вод, Eh—pH состояния и др.) могут вносить значительные коррективы в вероятные состояния элементов. Например, при высоких концентрациях хлора, характерных для рассолов галогенных формаций, значительная часть катионогенных элементов может образовывать комплексные соединения типа MeCl_n^{m-n} с хлором, в то время как в маломинерализованных водах — только простые катионы. Но особенно существенные различия в изменении миграционных состояний в подземных водах в зависимости от геохимической среды характерны для 8- и 18-электронных элементов-комплексообразователей и анионогенных элементов.

8-электронные элементы-комплексообразователи. К этой группе относят элементы с незавершенной 8-электронной оболочкой (Be), а также элементы с завершенными 8-электронными оболочками, но с заполняемыми s-, p-, f-оболочками (Mg, Al, Ce, Yb и др. РЗЭ, U, Th). К этой же группе геохимически близки многие переходные элементы, т. е. элементы, в атомах которых происходит заполнение внутренних d-оболочек после того, как уже произошло заполнение s-оболочек (Sc, Ti, Y, Cr (III), Mn, Zr, Nb, La, Hf, Ta).

Комплексные соединения этих элементов по устойчивости с галогенами располагаются в следующий ряд: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, а по устойчивости с элементами группы серы в ряд: $\text{O}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{Se}^{2-} > \text{Te}^{2-}$. В комплексных соединениях 8-электронных элементов существует взаимозаменяемость $\text{F}^- - \text{OH}^-$, $\text{F}^- - \text{CO}_3^{2-}$ и т. д. Комплексные соединения с этими лигандами имеют значительную устойчивость. Типичные 8-электронные элементы-комплексообразователи в гидрогеохимических системах не меняют своих валентностей. Их состояния в подземных водах зависят главным образом от концентраций отдель-

П о д г р у п п ы

Периоды	П о д г р у п п ы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIb	VIIIb					
1												H 1 ⁻ 1,36 1 ⁺ 0,0	He 0 1,22					
2	Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34										F 1 ⁻ 1,33 7 ⁺ 0,07	Ne 0 1,60					
3	Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74										Cl 1 ⁻ 1,81 7 ⁺ 0,26	Ar 0 1,92					
4	K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,69 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 3 ⁺ 0,67 4 ⁺ 0,61 5 ⁺ 0,40	Cr 2 ⁺ 0,83 3 ⁺ 0,64 6 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 3 ⁺ 0,70 4 ⁺ 0,52 7 ⁺ 0,46	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Co 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64	Ni 2 ⁺ 0,74	Cu 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Zn 2 ⁺ 0,83	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 3 ⁺ 0,69 5 ⁺ 0,47 3 ⁻ 1,91	Se 2 ⁺ 1,93 4 ⁺ 0,69 6 ⁺ 0,35	Br 1 ⁻ 1,96 7 ⁺ 0,39	Kr 0 1,98
5	Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,67 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Tc	Ru 4 ⁺ 0,62	Rh 3 ⁺ 0,75 4 ⁺ 0,65	Pd 4 ⁺ 0,64	Ag 1 ⁺ 1,13	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 3 ⁺ 0,90 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 2 ⁺ 2,22 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ 0,56	I 1 ⁻ 2,20 7 ⁺ 0,50	Xe 0 2,18
6	Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La 3 ⁺ 1,03 4 ⁺ 0,9	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ 0,66	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 6 ⁺ 0,56	Os 4 ⁺ 0,65	Ir 4 ⁺ 0,65	Pt 4 ⁺ 0,64	Au 1 ⁺ 1,37 3 ⁺ 0,85	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ 0,74 3 ⁻ 2,13	Po	At	Rn
7	Fr	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac 3 ⁺ 1,11	Ku														

Ce 3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	Pr 3 ⁺ 1,00	Nd 3 ⁺ 0,99	Pm 3 ⁺ 0,98	Sm 3 ⁺ 0,97	Eu 3 ⁺ 0,97	Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,89	Dy 3 ⁺ 0,88	Ho 3 ⁺ 0,86	Er 3 ⁺ 0,85	Tm 3 ⁺ 0,85	Yb 3 ⁺ 0,81	Lu 3 ⁺ 0,80
---	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

ЛАНТАНОИДЫ

Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,95	Pa 3 ⁺ 1,06 4 ⁺ 0,91	U 3 ⁺ 1,04 4 ⁺ 0,95 6 ⁺ 0,85	Np 3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	Pu 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,86	Am 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,85	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
---	---	---	---	---	---	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

АКТИНОИДЫ

Рис. 3.3. Ионные радиусы элементов в 10^{-8} см. Для благородных газов даны значения атомных радиусов (по А. И. Перельману с изменениями)

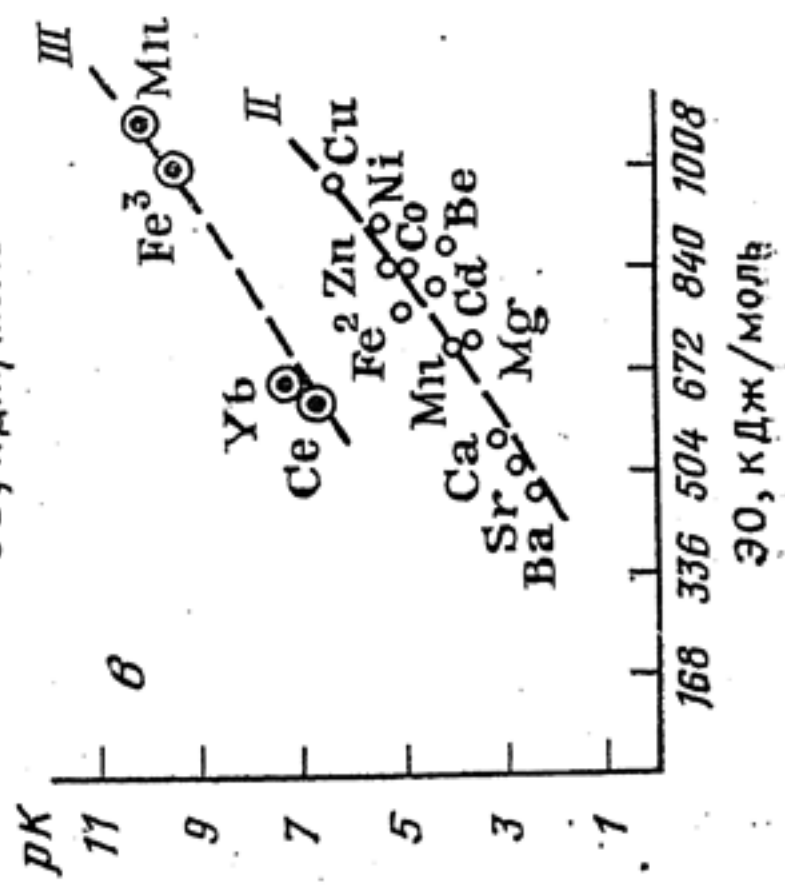
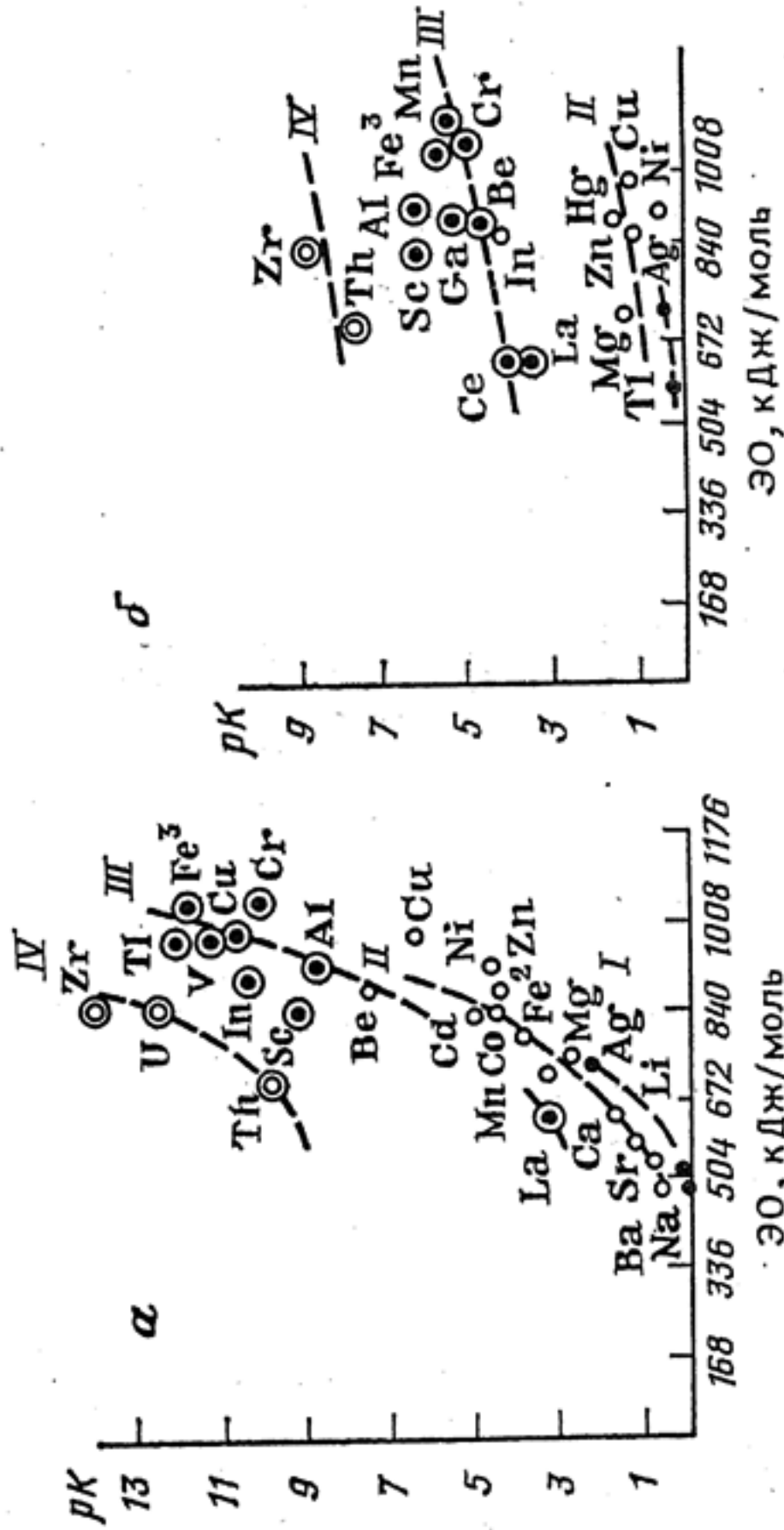


Рис. 3.4. Связь устойчивости комплексных соединений элементов rK с их электроотрицательностями для соединений с преобладанием ионной связи:
a — гидроксокомплексы; *б* — фторидные комплексы; *в* — оксалат-комплексы; *г*, *д*, *е*, *ж* — средние линии для соответствующих групп периодической системы; *1-4* — элементы соответственно первой, второй, третьей и четвертой групп

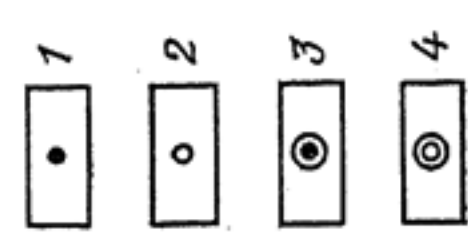


Таблица 3.1. Физико-химические параметры элементов

Элемент	Заряд иона z	r_i , 10^{-8} см	Ионный потенциал z/r_i	Электроотрица- тельность, кДж/моль
<i>Катионогенные элементы (преобладающие состояния Me^{n+})</i>				
Li	1+	0,68	1,47	523
Na	1+	0,98	1,02	495
K	1+	1,33	0,752	419
Rb	1+	1,49	0,671	406
Tl	1+	1,36	0,73	586
Cs	1+	1,65	0,606	377
Ca	2+	1,04	1,92	574
Sr	2+	1,20	1,67	523
Ba	2+	1,38	1,45	481
Ra	2+	1,44	1,38	481

Элементы-комплексообразователи
8-электронные элементы (преобладающие состояния
 Me^{n+} , MeF_n^m , $Me(CO_3)_n^m$, $MeOH_n^m$, Me — орг.)

Mg	2+	0,74	2,7	733
Be	2+	0,34	5,89	880
Al	3+	0,57	5,26	921
Sc	3+	0,83	3,62	837
Ga	3+	0,62	4,83	984
Cr	3+	0,64	4,68	1045
Y	3+	0,97	3,1	670
La	3+	1,03	2,88	615
Ce	3+	1,02	2,94	688
Ce	4+	0,88	4,55	837
Прочие PЗЭ	3+	0,80—1,0	3,0—3,75	636—800
V	3+	0,67	4,47	963
V	4+	0,61	6,55	1151
Ti	4+	0,64	6,25	1046
Zr	4+	0,82	4,88	837
Hf	4+	0,82	4,87	753
Th	4+	0,95	4,21	691
Nb	5+	0,66	7,6	1005
Ta	5+	0,66	7,6	900
U	4+	0,95	4,21	753
U	6+	0,83	7,22	879

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

Cu	1+	0,98	1,02	750
Cu	2+	0,80	2,5	984
Ag	1+	1,13	0,89	733
Au	1+	1,37	0,73	880
Au	3+	0,85	3,5	960
Zn	2+	0,83	2,41	860
Cd	2+	0,99	2,02	816
Hg	2+	1,12	1,78	900

Элемент	Заряд иона z	$r_i, 10^{-8}$ см	Ионный потенциал z/r_i	Электроотрица- тельность, кДж/моль
Pb	4+	0,76	5,26	1025
Pb	2+	1,26	1,59	733
In	3+	0,92	3,26	900
Tl	3+	1,05	2,85	963
Bi	3+	1,20	2,5	816
Sn	4+	0,67	5,97	1109

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

Co	2+	0,78	2,56	816
Ni	2+	0,74	2,70	879
Mn	2+	0,91	2,2	753
Mn	3+	0,70	4,29	1090
Mn	4+	0,52	7,69	1278
Fe	2+	0,80	2,5	774
Fe	3+	0,67	4,48	1020

Анионогенные элементы

8-электронные, образующие простые анионы A^- , а также анионы
с кислородом (MeO_n^{m-}) и органическим веществом

B	3+	0,21	14,29	1215
C	4+	0,20	20,0	1550
Si	4+	0,39	10,26	1130
N	5+	0,15	33,3	1883
P	5+	0,35	14,3	1340
V	5+	0,40	12,5	1320
Cr	6+	0,35	17,14	1466
S	6+	0,30	20,0	1610
Se	6+	0,35	17,14	1466
Te	6+	0,56	10,7	1341
W	6+	0,65	9,23	1050
Mn	7+	0,46	15,2	2219
F	7+	0,07	100,0	2553
Cl	7+	0,26	27	1925
Br	7+	0,39	17,9	1780
I	7+	0,50	14	1570

18-электронные, образующие анионы с кислородом MeO_n^{m-}
и серой MeS_n^{m-}

Ge	4+	0,44	9,1	1100
As	5+	0,47	10,6	1270
Sb	5+	0,62	8,06	1180
Mo	6+	0,65	9,23	1088
Re	6+	0,56	10,7	1046

ных лигандов и кислотно-щелочных условий среды комплексобразования. Устойчивость этих соединений увеличивается с ростом заряда иона элемента, его ионного потенциала и электроотрицательности. На рис. 3.4 показано, что устойчивость комплексных соединений 8-электронных элементов-комплексобразователей возрастает с ростом электроотрицательности как в пределах отдельных групп элементов (в периодической системе), так и вообще. Внутри каждой группы периодической системы среди 8-электронных элементов максимальной устойчивостью обладают комплексные соединения элементов первых верхних периодов, обладающих максимальными значениями электроотрицательностей. При этом характерно, что в каждой группе элементов с ростом электроотрицательности (т. е. в верхних периодах) увеличивается сложность образуемых миграционных форм элементов по общей принципиальной схеме: катионы → комплексные соединения → анионы.

Свойства комплексных соединений 8-электронных элементов-комплексобразователей удовлетворительно описываются с позиций модели ионных (электростатических) связей. Поэтому эти элементы в геохимической и физико-химической литературе часто называют *ионными* или *электростатическими*. В основе такого утверждения лежит положение о том, что, вступая в соединение, атом элемента, теряя или присоединяя соответствующее число электронов, стремится приобрести электронную оболочку ближайшего (в периодической системе) благородного газа. Модель ионной связи позволяет удовлетворительно объяснять и прогнозировать гидрогеохимические особенности 8-электронных элементов-комплексобразователей, поскольку из простейших электростатических представлений следует, что степень прочности связи в соединениях 8-электронных элементов должна возрастать по мере увеличения разности между значениями электроотрицательностей элемента-комплексобразователя и лиганда.

На этом основании возможна ориентировочная оценка устойчивости комплексных соединений элементов с различными анионами-лигандами. Например, простое сопоставление значений электроотрицательностей 8-электронных элементов-комплексобразователей различных групп периодической системы позволяет расположить их по способности к образованию комплексных соединений с каким-либо лигандом и устойчивости их комплексных соединений в следующие ряды: II Be > Mg > Ca > Sr > Ba > Ra; III B > Al > Sc > Ga > La; IV Ti > Zr > Hf; V Nb > Ta.

18-электронные элементы-комплексобразователи. К этой группе относят элементы, образующие ионы с внешней заполненной 18-электронной оболочкой и заполняемыми *s*-, *p*-, *f*-оболочками — Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Ag, Au,

Hg. Геохимически им близки переходные элементы: Fe, Co, Ni, Pt, Pd.

Эти элементы при прочих равных условиях являются более типичными и сильными комплексообразователями по сравнению с 8-электронными элементами. Поэтому среди 18-электронных элементов значительной способностью к комплексообразованию обладают не только элементы с ионным потенциалом 2—10, но и с меньшим потенциалом. Так, ионы Cu^+ , Ag^+ , Au^+ имеют ионный потенциал менее 2 (см. табл. 3.1), но их способность к комплексообразованию очень велика. По устойчивости с галогенами комплексные соединения 18-электронных элементов располагаются уже в другой ряд: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, а по устойчивости с элементами группы серы в ряд: $\text{Te}^{2-} > \text{Se}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{O}^{2-}$. Нетрудно заметить, что эти ряды противоположны рядам 8-электронных элементов. Типоморфными лигандами для 18-электронных элементов являются Cl^- , Br^- , I^- , HS^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

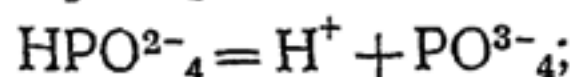
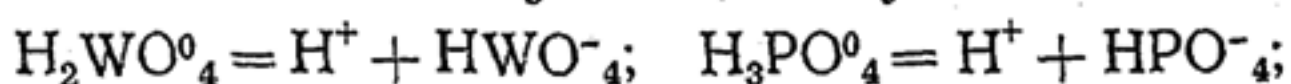
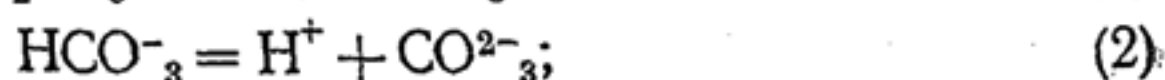
Так же как и 8-электронные элементы, они образуют устойчивые комплексные соединения с OH^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Эти анионы являются универсальными лигандами. В комплексных соединениях 18-электронных элементов преобладают ковалентные связи, при этом, чем больше степень ковалентности связи, тем устойчивее комплексное соединение. Указанные ряды соответствуют уменьшению степени ковалентности связей в комплексных соединениях. В свою очередь в каждой группе периодической системы увеличение ковалентности связей в комплексных соединениях означает повышение их устойчивости. В первой группе периодической системы степень ковалентности связей и устойчивость комплексных соединений увеличиваются в ряду: $\text{Au}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^+$, во второй группе в ряду $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Устойчивость комплексных соединений 18-электронных элементов не зависит от заряда центральных ионов. Действительно, многие комплексные соединения Au^+ , Ag^+ , Cu^+ по устойчивости превосходят аналогичные комплексные соединения двух- и даже трехвалентных катионов. Например, при 18—25 °C pK равны для Ag^+Cl^0 3,36; $\text{Cd}^{II}\text{Cl}^+$ 1,35; $\text{Zn}^{II}\text{Cl}^+$ 0,11; $\text{Fe}^{III}\text{Cl}^{2+}$ 0,76 (ионная сила 1,0).

Многие из 18-электронных элементов характеризуются свойством переменной валентности. Разнозарядные ионы одного какого-либо элемента обладают различными физико-химическими параметрами и поэтому устойчивость комплексных соединений одного и того же элемента с переменной валентностью изменяется в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды, определяющей заряд центрального иона. Так, преобразование $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ означает резкое увеличение устойчивости многих комплексных соединений меди

(pK_{CuCl^0} 0,52; pK_{CuCl^-} 4,94—5,54).

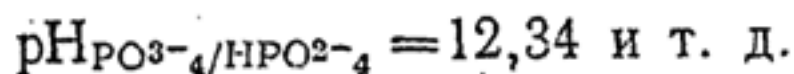
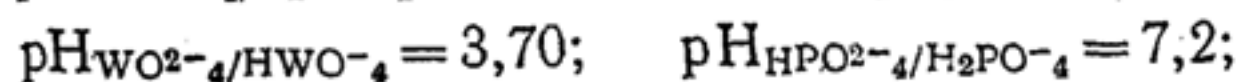
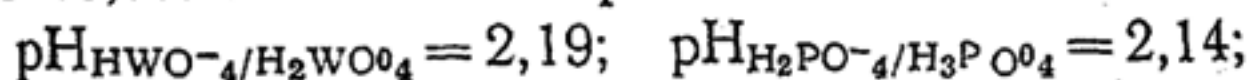
8-электронные анионогенные элементы. Это элементы с незавершенной 8-электронной оболочкой (B, C, N), а также элементы с завершенной 8-электронной оболочкой и заполняемыми *s*-, *p*-, *f*-уровнями (F, Si, P, S, Cl, Se, Br, Te, I). Геохимически к ним близки переходные анионогенные элементы V (V), Cr (VI), W (VI).

Базовыми формами этих элементов в подземных водах являются их кислородосодержащие кислоты: H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_2SO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 , H_3PO_4 и т. д. Эти молекулярные кислотные формы элементов преобладают в кислых средах, но при увеличении pH происходит их диссоциация с образованием анионов. Например,



pH-границы между этими формами определяются из простейших уравнений: так, для 25 °C константа равновесия *K* реакции (1) ($a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} / a_{H_2CO_3} = 10^{-6,37}$). Это значит, что при $a_{HCO_3^-} = a_{H_2CO_3}$ $pH_{HCO_3^-/H_2CO_3} = 6,37$, и, таким образом, в системе карбонатных равновесий HCO_3^- преобладает при pH более 6,37.

Соответственно, если при 25 °C константа равновесия *K* реакции (2) ($a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}} / a_{HCO_3^-} = 10^{-10,33}$), то при $a_{CO_3^{2-}} = a_{HCO_3^-}$ $pH_{CO_3^{2-}/HCO_3^-} = 10,33$ и это означает, что в системе карбонатных равновесий CO_3^{2-} преобладает при pH более 10,33. Аналогично при 25 °C



Зависимость концентраций различных форм анионогенных элементов в растворах от их pH показана на рис. 3.5.

При рассмотрении этого вопроса важно знать, что в реальных природных водах соотношения между формами зависят не только от константы равновесия реакций и pH, но и от общей концентрации веществ в этих водах, определяющей их ионную силу и соответственно коэффициенты активности различных ионов.

18-электронные анионогенные элементы. К таковым относят элементы с завершенной 18-электронной оболочкой и заполненными *p*-оболочками Ge, As, Sb, а также переходный элемент Mo.

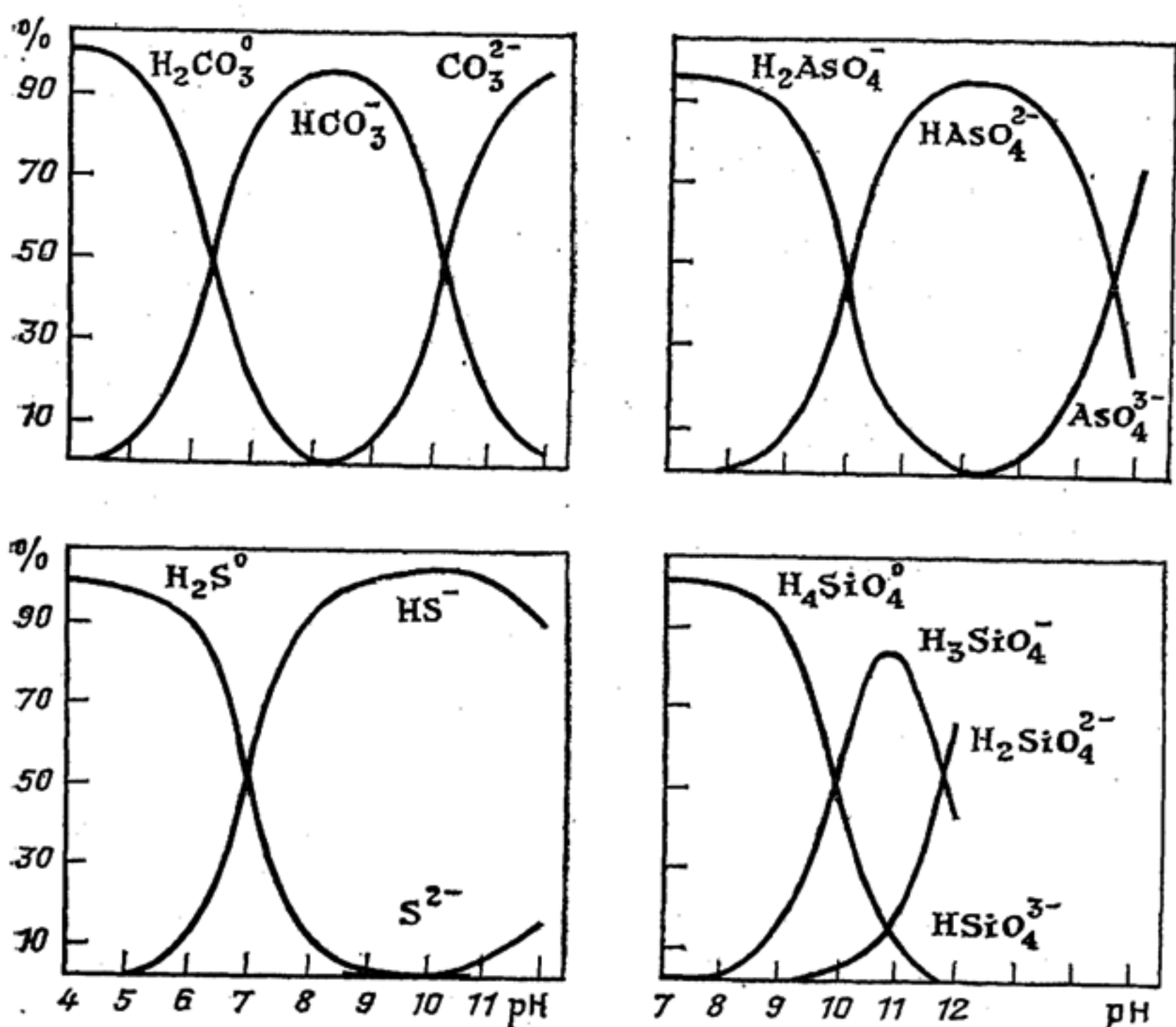


Рис. 3.5. Зависимость форм анионогенных элементов в подземных водах от значений их рН для ионной силы, равной 0,001 (расчетные данные для 25 °С)

Эти элементы по сравнению с 8-электронными отличаются значительными вариациями своих миграционных форм в зависимости от геохимической среды подземных вод. В бессульфидных подземных водах они подобно 8-электронным анионогенным элементам образуют кислородсодержащие молекулярные и анионные формы. Но в сульфидсодержащих водах они приобретают способность заменять в своих соединениях кислород на серу с образованием сульфидных молекулярных и анионных форм.

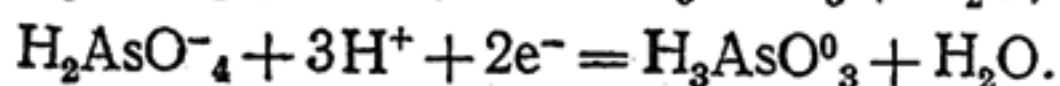
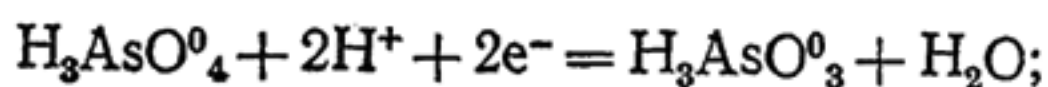
Базовой формой для образования миграционных форм 18-электронных элементов в подземных водах являются кислородсодержащие кислоты — мышьяковая H_3AsO_4 , германиевая H_2GeO_3 , молибденовая H_2MoO_4 и т. д. При увеличении рН эти кислоты диссоциируют на анионы и в этом отношении имеется полное подобие 8-электронным анионогенным элементам.

$$pH_{H_2AsO_4^-/H_3AsO_4} = 2,26;$$

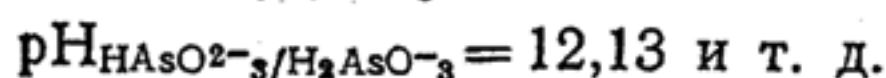
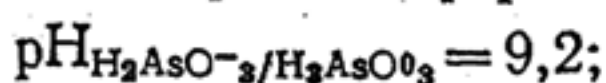
$$pH_{HAsO_4^{2-}/H_2AsO_4^-} = 6,97;$$

$$pH_{AsO_4^{3-}/HAsO_4^{2-}} = 11,57.$$

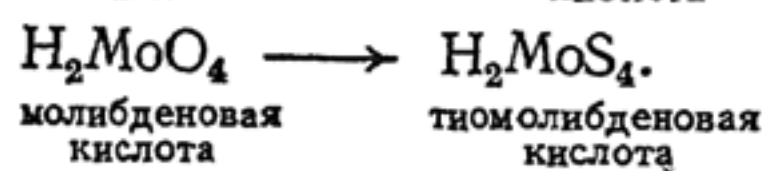
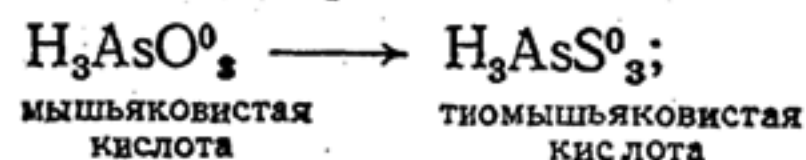
При этом некоторые из 18-электронных элементов (например, мышьяк и т. д.) способны к образованию не только высших молекулярных и анионных кислородных форм, но и к образованию их низших форм. Так, если окислительно-восстановительный потенциал околонейтальных подземных вод снизится до значений менее 100—150 мВ, то молекулярные и анионные формы мышьяковой кислоты преобразуются в формы мышьяковистой кислоты:



Но и здесь все явления еще подобны тому, что происходит с 8-электронными элементами — с ростом рН возникает обычная диссоциация молекулярных кислородных форм на анионные кислородные формы:



Необычные явления наблюдаются при появлении в подземных водах аниона S^{2-} . В геохимических системах 18-электронных анионогенных элементов ионы O^{2-} и S^{2-} оказываются взаимозаменяемыми и в связи с этим возникает последовательная и стадийная трансформация кислородных форм этих элементов в сульфидные:



Эти соединения в сульфидных водах с ростом рН также диссоциируют и поэтому среди форм миграции 18-электронных элементов в сульфидных водах кроме молекулярных форм широко представлены сульфидные анионы H_2AsS_3^- , HAsS_3^{2-} , AsS_3^{3-} , HMoS_4^- , MoS_4^{2-} и др.

3.5. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МИГРАЦИОННЫЕ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Образование соединений химических элементов с органическими веществами в подземных водах является весьма распространенным геохимическим явлением. На рис. 3.6 показаны элементы, для которых достоверно установлены соединения с органическими веществами. Эти элементы характеризуются самым различным строением электронных оболочек. При этом диапазон электроотрицательностей элементов, образующих

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

Рис. 3.6. Элементы, для которых установлена химическая связь с органическим веществом природных вод (выделены штриховкой)

природные соединения с органическими веществами, достаточно велик. Это свидетельствует о разнообразии связей при образовании элементоорганических соединений и разнообразии геохимических свойств этих соединений*. Последнее определяет тот факт, что способность к образованию природных элементоорганических соединений проявлена не только у элементов-комплексообразователей, но и у элементов с резко выраженными анионогенными свойствами.

Среди различных видов органических веществ, присутствующих в подземных водах, особое значение для образования элементоорганических соединений имеют вещества гумусового происхождения — фульво-(ФК) и гуминовые (ГК) кислоты. Эти кислоты составляют 50—90% от природных органических веществ, присутствующих в подземных водах, но максимальное значение они имеют в подземных водах верхних водонос-

* В химии элементоорганическими соединениями называют органические соединения, содержащие химическую связь «элемент — углерод». Здесь мы условно и ради удобства изложения элементоорганическими соединениями называем все соединения химических элементов с органическими веществами независимо от типа связей.

ных горизонтов, химический состав которых формируется под влиянием процессов, происходящих в почвенном покрове. Содержание фульвокислот в подземных водах верхних горизонтов может достигать 100 мг/л, при этом отношение ФК:ГК в этих водах составляет 10:1. Фульвокислоты — это типичный пример полуфункционально комплексообразующего вещества со значительными вариациями (от 300 до 60 000) молекулярной массы. В растворах ФК проявляют свойства типичных кислот; по данным Г. М. Варшал, $K_1 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 5 \cdot 10^{-5}$.

Наиболее изученными в настоящее время являются соединения с ФК и ГК, образуемые в подземных водах элементами-комплексообразователями. Устойчивость этих элементов с ФК значительна. Так, pK комплексных соединений Me -ФК при pH 5 составляют: Mg^{2+} 2; Ca^{2+} 3; Zn^{2+} 2,5; Pb^{2+} 6; Cu^{2+} 12; Co^{2+} 3,5; Ni^{2+} 4; Mn^{2+} 4; Al^{3+} 6—7; Fe^{3+} 9.

Относительно устойчивыми являются комплексные соединения элементов-комплексообразователей с компонентами гуминовой кислоты. Так, pK этих соединений Me -ГК составляет: Ca^{2+} 4; Mg^{2+} 4,5; Pb^{2+} 3,5; Cd^{2+} 4,5; Hg^{2+} 18,0.

Относительно высокая устойчивость соединений элементов-комплексообразователей с органическими веществами гумусового происхождения определяет тот факт, что в подземных водах верхних водоносных горизонтов, особенно в гумидных регионах, часть содержащихся в них элементов-комплексообразователей находится в виде различных соединений с ФК и ГК. Доля элементоорганических соединений в общей совокупности миграционных форм, образуемых этими соединениями, в подземных водах может значительно изменяться — она минимальна (10—20%) у кальция, магния, марганца, но резко возрастает у Cu (II), Hg , Fe (III), Al (III). У этих элементов доля элементоорганических форм в общей совокупности их состояний в подземных водах с высоким содержанием органических веществ достигает 95%. При этом важно отметить, что среди этих соединений преобладают нейтральные соединения или соединения, имеющие отрицательный знак заряда. Уже это явление определяет увеличение миграционной способности элементов-комплексообразователей в подземных водах, поскольку большая часть гипергенных мелкодисперсных глинистых образований в среде с pH более 2 имеет отрицательный заряд. Однако геохимические последствия образования элементоорганических соединений этим не исчерпываются. При наличии устойчивых элементоорганических соединений происходит смещение равновесий в геохимических процессах (растворение, выщелачивание, осаждение, соосаждение, сорбция, ионный обмен, окисление, восстановление) в сторону водной фазы. При этом, чем устойчивее элементоорганическое соединение, тем сильнее эти смещения. Установлено, что фульво- и

гуминовые кислоты путем комплексообразования предохраняют многие элементы-гидролизаты (Fe, Al, Cu, Hg и др.) от процессов гидролиза, тормозят образование гидроксидных соединений и поэтому удерживают эти элементы в околонейтральных и даже щелочных средах. Причина этого заключается в том, что образующиеся элементоорганические соединения оказываются более устойчивыми, чем соединения, образующиеся при гидролизе, и поэтому ион элемента, частично или полностью связанный с органическим веществом, подвергается гидролизу в гораздо меньшей степени, чем соответствующий простой катион. При этом, чем устойчивее комплексное соединение элемента, тем меньше его гидролизуемость и, следовательно, выше миграционная способность в подземных водах. В связи с этим, например, в присутствии ФК область существования растворимых комплексных соединений Fe (III) в кислородсодержащих подземных водах протягивается до pH 5—8, при этом концентрации Fe (III) в таких околонейтральных водах могут достигать десятков миллиграммов на литр, в то время как при наличии в этих же водах только неорганических соединений Fe (III) происходит его гидролиз с образованием твердой фазы гидроксидов железа.

Строение элементоорганических соединений, образуемых элементами-комплексообразователями в подземных водах пока не совсем ясно. Предполагается, что это могут быть хелатные образования, но не исключены и другие формы связей, образуемых элементами-комплексообразователями с органическим веществом.

Элементоорганические соединения образуют не только элементы-комплексообразователи, но и некоторые анионогенные элементы. Экспериментально установлено, что соединения с ФК и ГК образуют фтор, бром, йод, мышьяк, бор. При этом у элементов с переменной валентностью, таких как мышьяк, соединения с органическими веществами могут образовывать как низшие, так и высшие формы окисления. Установлено, что в подземных водах с высокими содержаниями ФК и ГК до 70—90% концентраций указанных элементов находится в виде элементоорганических соединений. Вопрос о характере связей в таких соединениях остается открытым. Специальное изучение соединений фтора с органическими веществами гумусового ряда показало, что, по-видимому, вероятны не только прямые связи F^- —ФК, но и косвенные через третий компонент, например $ФК—Me^{n+}—F^-$ (где Me^{n+} — алюминий или другие поливалентные элементы).

3.6. СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Подземные воды являются многокомпонентными геохимическими системами и поэтому в них вероятно образование не только простых, но и смешанных комплексных соединений. Эти соединения содержат в координационной сфере не один, а несколько лигандов. Известно, что в подземных водах образуются не только фторкомплексные соединения бериллия BeF_n^{2-n} , но и смешанные фтороксосоединения $\text{BeF}(\text{OH})^0$, $\text{BeF}_2(\text{OH})^-$ и т. д., не только оксосоединения Fe (III), например $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$, но и оксофульватные $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{ФК})^-$ и т. д.; известны также фтороксосоединения бора $\text{BF}_2(\text{OH})^0$, $\text{BF}(\text{OH})_2^0$ и др., фтороксосоединения алюминия $\text{AlF}_2(\text{OH})^0$. Такие смешанные комплексные соединения образуются следующим образом. Например: $\text{BF}_4^- + \text{OH}^- = \text{BF}_3\text{OH}^- + \text{F}^-$; $\text{BF}_3\text{OH}^- + \text{OH}^- = \text{BF}_2(\text{OH})_2^- + \text{F}^-$ и т. д.

Протекание реакций образования смешанных комплексных соединений связано с выигрышем в энергии и, следовательно, с большей прочностью смешанных комплексов по сравнению с составляющими их разнолигандными комплексами одного и того же катиона.

Возможность образования смешанных комплексных соединений в значительной степени предопределяется пространственной совместимостью лигандов вокруг центрального иона. У 8-электронных элементов наиболее хорошо совмещаются F^- - и OH^- -ионы, у 18-электронных — Cl^- , Br^- , I^- . При этом хлорид лучше совмещается с бромидом и хуже с йодидом. Отсюда следует, что в подземных рассолах, содержащих высокие концентрации хлора и брома, вероятно образование не только простых комплексных соединений типа MeCl_n^{2-n} , но и смешанных комплексов типа MeCl_nBr_m .

3.7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При рассмотрении этого вопроса важно знать, что при увеличении температуры многие сильные электролиты становятся слабыми, их константы диссоциации уменьшаются с 10^{-2} до 10^{-5} — 10^{-7} . Даже такие сильные электролиты, как NaOH и KOH , при высоких температурах только умеренно диссоциированы и среди их состояний в высокотермальных растворах существенную роль приобретают ассоциаты. Применительно к комплексным соединениям это означает, что с повышением температуры устойчивость слабых комплексных соединений ($pK^{25^\circ} < 4$) увеличивается. Так, устойчивость фторидных комплексов 8-электронных элементов-комплексообразователей при

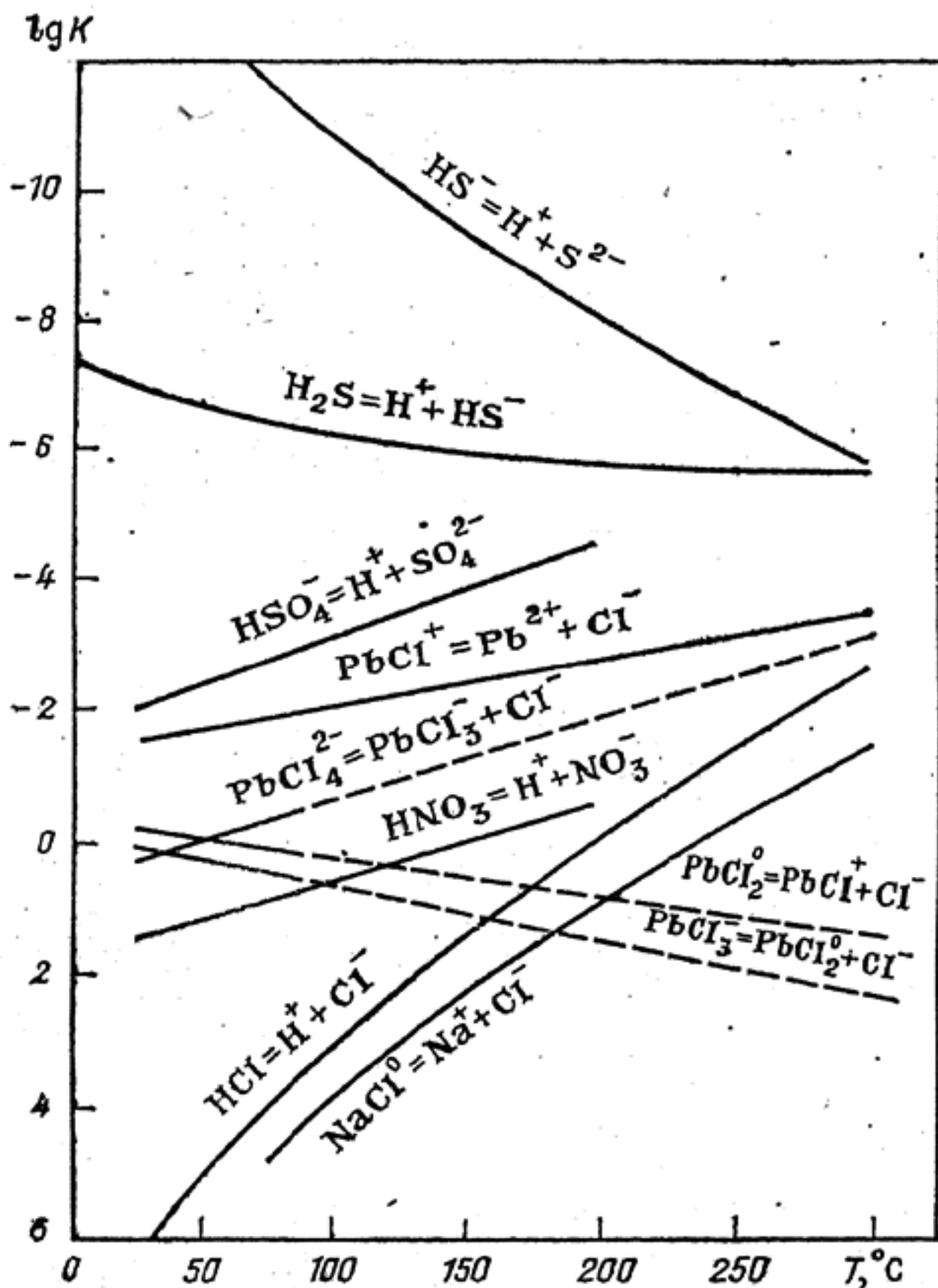


Рис. 3.7. Изменение констант нестойкости комплексных соединений в водном растворе в зависимости от его температуры [5]

увеличении температуры возрастает на один-два порядка и в высокотермальных фтороносных водах эти элементы (например, бериллий) становятся трудно гидролизуемыми. Значительно увеличивается также устойчивость хлоридных комплексов многих 18-электронных элементов-комплексообразователей — особенно цинка, свинца. В связи с этим в высокотермальных хлоридных рассолах среди состояний этих элементов преобладают их хлоридные и смешанные хлоридно-бромидные комплексные соединения (рис. 3.7).

Известно также увеличение устойчивости карбонатных комплексов у многих 8- и 18-электронных элементов.

Наоборот, устойчивость многих высокоустойчивых при 25 °С комплексов ($pK^{25^\circ} > 10$) с ростом температуры уменьшается. Известно, что с ростом температуры происходит умень-

шение устойчивости хлоридных комплексов у таких сильнейших комплексообразователей как Cu^+ , Au^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , а также снижение устойчивости гидросульфидных комплексов цинка, свинца, меди и др.

И, наконец, у комплексов промежуточной силы (pK^{25° 4—10) влияние температуры выражено очень слабо, порядок их устойчивости с ростом температуры принципиально слабо изменяется.

Поскольку главные компоненты химического состава подземных вод — это сильные электролиты, образующие между собой слабые комплексы, с ростом температуры степень ассоциации веществ в подземных водах значительно увеличивается. Более того, при повышении температуры подземных вод многие типичные катионогенные элементы, такие как литий, натрий, калий, приобретают свойства элементов-комплексообразователей. Поэтому в термальных водах, особенно в термальных рассолах, возрастают вероятность и геохимическая значимость таких комплексных соединений как NaCl^0 , KCl^0 , LiCl^0 , NaSO_4^- , KSO_4^- , LiSO_4^- , NaF^0 и др. Все это означает, что общая картина миграционных форм элементов в термальных водах глубоких водоносных горизонтов может сильно отличаться от их миграционных состояний в хлоридных водах приповерхностных зон земной коры.

Влияние давления на устойчивость комплексных соединений химических элементов в общем противоположно влиянию температуры. Но при тех масштабах изменений давления, которые наблюдаются в реальных водоносных горизонтах, его влияние на устойчивость комплексов не столь значительно, сколь влияние температуры. Изменение констант устойчивости комплексных соединений с ростом давления на 100 МПа для многих соединений сопоставимо с изменением этих констант при изменении температуры на 50—100 °С.

Экспериментальные методы определения устойчивости комплексных соединений при высоких температурах и давлениях очень сложны. Поэтому для предсказания температурных и барических зависимостей констант устойчивости в геохимии обычно используют расчетные методы. Сущность этих методов рассмотрена в работах [26, 29, 36].

3.8. СВЯЗЬ МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ С ИХ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Из всего изложенного в этой главе следует, что существует закономерное изменение природных форм водной миграции химических элементов в зависимости от их физико-химических свойств, определяемых положением этих элементов в периоди-

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



Рис. 3.8. Классификация химических элементов по их вероятным миграционным формам в природных водах [26]:

1 — катиногенные элементы; 2—3 — комплексообразователи соответственно 8- и 18-электронные; 4—5 — аниногенные элементы соответственно 8- и 18-электронные

ческой системе Д. И. Менделеева. В этой системе катиногенные, аниногенные, а также элементы-комплексообразователи (8- и 18-электронные) сосредоточены в отдельные поля и группировки, положение которых в периодической системе показано на рис. 3.8. На основании таких закономерных расположений в периодической системе элементов, различающихся по своим миграционным формам в подземных водах, возможно прогнозировать гидрогеохимические особенности еще неизученных элементов.

3.9. МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ МИГРАЦИОННЫХ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Миграционные формы элементов в подземных водах устанавливают расчетными и экспериментальными методами. Расчеты основаны на принципах химической термодинамики. С их помощью вычисляют количественные соотношения между вероятными для вод данного химического состава формами элементов. Такие расчеты делятся на два основных типа: а) нахождение равновесного состояния всего многокомпонентного водного раствора; б) расчет форм одного химического элемента в предполагаемой и ограниченной несколькими компонентами системе.

Первый вид расчетов сложный, поскольку необходимо учесть все вероятные формы всех химических элементов в многокомпонентной системе и все конкурирующие реакции, происходящие в этой системе. Такие расчеты многокомпонентных систем выполняются с помощью ЭВМ по специально созданным компьютерным программам (см. гл. 15).

Второй путь расчетов может быть осуществлен «вручную» без использования ЭВМ. Можно рассчитать миграционные формы какого-либо химического элемента в упрощенной гидрогеохимической системе, если комплексообразование этого элемента в ней осуществляется всего с одним-тремя основными лигандами. Расчет основан на том положении, что количественные соотношения между присутствующими в подземных водах формами какого-либо элемента-комплексообразователя зависят с одной стороны от констант нестойкости (или устойчивости) комплексных соединений, а с другой — от концентраций лигандов. Этот расчет сводится к совместному решению системы уравнений материального баланса и закона действующих масс.

Покажем схему такого расчета на примере установления миграционных форм алюминия в маломинерализованной воде, содержащей фтор. Аналитически определенное суммарное содержание алюминия в воде обозначим через $Al_{\text{общ}}$. Эта величина равна сумме всех форм алюминия в воде. Эти формы в данной принятой системе включают комплексные соединения алюминия с фтором, а также соединения алюминия с продуктом диссоциации воды OH^- . В связи с этим общее уравнение материального баланса, суммирующее вероятные формы алюминия в нашей системе выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \Sigma Al_{\text{общ}} = & [Al^{3+}] + [AlF^{2+}] + [AlF^+{}_2] + [AlF^0{}_3] + [AlF^-{}_4] + \\ & + [AlF^{2-}{}_5] + [AlF^{3-}{}_6] + [Al(OH)^{2+}] + \\ & + [Al(OH)^+{}_2] + [Al(OH)^0{}_3] + [Al(OH)^-{}_4]. \end{aligned}$$

Далее составляем уравнения закона действующих масс:

$$AlF^{2+} = Al^{3+} + F^-, \quad \frac{[Al^{3+}][F^-]}{[AlF^{2+}]} = k_1 = K_1; \quad AlF^{2+} = \frac{[Al^{3+}][F^-]}{K_1};$$

$$AlF^+{}_2 = AlF^{2+} + F^-; \quad \frac{[AlF^{2+}][F^-]}{[AlF^+{}_2]} = k_2$$

или, учитывая первую реакцию,

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]^2}{[AlF^+{}_2]} = k_1 k_2 = K_2 \quad \text{и} \quad [AlF^+{}_2] = \frac{[Al^{3+}][F^-]^2}{K_2} \quad \text{и т. д.}$$

После подстановки уравнений закона действующих масс в общее уравнение материального баланса и несложных преобразований получим исходное уравнение для расчета

$$\begin{aligned} \Sigma Al_{\text{общ}} = & [Al^{3+}] \left[1 + \frac{F^-}{K_1} + \frac{[F^-]^2}{K_2} + \frac{[F^-]^3}{K_3} + \frac{[F^-]^4}{K_4} + \frac{[F^-]^5}{K_5} + \right. \\ & \left. + \frac{[F^-]^6}{K_6} + \frac{[OH^-]}{K^1_1} + \frac{[OH^-]^2}{K^2_2} + \frac{[OH^-]^3}{K^3_3} + \frac{[OH^-]^4}{K^4_4} \right]. \end{aligned}$$

Приняв в этом выражении суммарное количество алюминия за 100% и решив выражение, заключенное в квадратные скобки, при разных рН путем подстановки различных концентраций фтора, получим процентное соотношение присутствующих во фтороносных водах комплексов алюминия.

Такой расчет следует считать упрощенным, поскольку не учтены многочисленные конкурирующие реакции комплексообразования (алюминия с CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , FK^{2-} , а с другой стороны — фтора с Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и т. д.). Поэтому он может рассматриваться только в качестве ориентировочного средства для определения возможностей комплексообразования элементов в данных гидрогеохимических системах.

Более точные данные могут быть получены только на основе использования ЭВМ с применением специальных программ, учитывающих максимальное число возможных равновесий в данной системе, а также все конкурирующие за данный химический элемент реакции. При определении равновесного состава всей гидрогеохимической системы можно учесть несколько сот и даже тысяч комплексных частиц элементов в растворе. Характеристика таких компьютерных программ приведена в главе 15.

В практике гидрогеохимических исследований широко используются также экспериментальные методы установления миграционных форм химических элементов в подземных водах. Прямую информацию о существовании того или иного комплекса в растворах могут дать только специальные физические методы, среди которых важнейшее значение имеют спектроскопические (в видимой и ультрафиолетовой областях, инфракрасная и рамановская спектроскопия). Присутствие и концентрация комплекса фиксируются по появлению специфических полос поглощения в спектре раствора. Но такие методы пригодны лишь для простых химических систем. Для гидрогеохимических систем с их многокомпонентностью, наложением и перекрытием спектров многообразных комплексных соединений использование таких методов или затруднительно, или вообще невозможно [26]. Поэтому в гидрогеохимии используют преимущественно косвенные экспериментальные методы, характеризующие определенную вероятность существования в подземных водах различных миграционных форм элементов. Среди таких экспериментальных методов наиболее часто применяют диализ, ультрафильтрацию, экстракцию, различные электромиграционные и ионообменные методы, гельфильтрацию. Наиболее значимой среди них является гельфильтрация, устанавливающая прямые геохимические связи между химическими элементами и органическими веществами подземных вод. Этот метод позволяет фракционировать вещества, различающиеся по молекулярной массе и соответ-

Таблица 3.2. Экспериментальные методы изучения миграционных форм элементов в подземных водах

Задача исследований	Методы исследования
I. Отделение взвешенных и коллоидных форм от растворенных.	Диализ Фильтрация через фильтры с различным размером пор Ультрафильтрация Центрифугирование
II. Определение доли простых (незакомплексованных) форм	Колориметрия (фотометрия) Ионометрия Кинетические методы Полярография
III. Определение доли комплексных соединений	Жесткое разрушение комплексных соединений Электродиализ Фильтрация через фильтры с различным размером пор
IV. Определение знака заряда	Ионный обмен Электродиализ Электромиграционные
V. Определение природы комплексных соединений	Экстракция Гельфильтрация Спектроскопические

ственно по их химической природе. Подробная характеристика различных экспериментальных методов определения миграционных форм химических элементов в подземных водах, их принципы и возможности приведены в работе [26], а в кратком обобщающем виде эта характеристика приведена в табл. 3.2.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные миграционные формы химических элементов в растворе.
2. Каковы геохимические последствия образования химическими элементами различных миграционных форм?
3. Каково соотношение между процессами диссоциации и ассоциации в подземных водах? От чего зависит это соотношение? Как влияет минерализация подземных вод на это соотношение?
4. В чем разница между константами диссоциации (нестойкости) и ассоциации (устойчивости)? Что из них удобнее для термодинамических расчетов в гидрогеохимических системах?
5. В чем заключается разница между комплексообразованием в системах неорганических веществ и хелатообразованием в системах органических веществ?

6. Существует ли прямая связь между минерализацией подземных вод и комплексобразованием в них различных химических элементов?
7. В чем геохимическая причина различного поведения и миграции в подземных водах 8-электронных и 18-электронных элементов? Как реализуются различные способности этих элементов к комплексобразованию в подземных водах различного химического состава?
8. Как влияет заряд иона на его способность к комплексобразованию в подземных водах различного химического состава?
9. Какие методы установления миграционных форм химических элементов наиболее оптимальны для подземных вод различного химического состава?
10. Как влияет положение химических элементов в периодической системе Менделеева на их миграционные формы?

Глава 4

КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Имеются два важнейших интегральных показателя геохимических свойств подземных вод — рН, характеризующий кислотно-щелочное состояние, и Eh — окислительно-восстановительное. Важность этих показателей заключается в том, что, с одной стороны, они суммируют геохимические свойства всей многокомпонентной системы подземных вод, а с другой — определяют вероятные концентрации в них различных химических элементов, их миграционные формы и возможные процессы изменения концентраций и форм элементов. Поэтому эти два важнейших геохимических показателя подземных вод являются основой для изучения в них большинства химических равновесий. Величины рН и Eh через равновесные соотношения между компонентами подземной воды функционально взаимосвязаны между собой — изменение рН ведет к закономерному изменению Eh и наоборот.

4.1. КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

4.1.1. Общие физико-химические сведения

Кислотные свойства любого водного раствора определяются действием водородных ионов (H^+), а щелочные — гидроксильных (OH^-). Поэтому количественно степень кислотности водной среды может быть охарактеризована концентрацией или активностью иона H^+ , а степень его щелочности — концентрацией или активностью ионов OH^- . Общие кислотно-щелочные состояния водного раствора условно характеризуются концентрацией или активностью водородных ионов, выражаемой величиной рН. Эта величина представляет собой отрицательный логарифм (он обозначается p) активности водородных ионов $pH = -\lg a_{H^+}$. Необходимо подчеркнуть, что за основу количественных определений ионов H^+ в растворах приняты

потенциометрические методы, поэтому всегда правильнее говорить, что pH — это отрицательный логарифм именно активности ионов H^+ , а не их концентрации, т. е. это величина эффективная. Для маломинерализованных вод разность между концентрацией и активностью водородных ионов не является геохимически существенной, но для минерализованных вод отождествление активности и концентрации ошибочно.

Введение pH как показателя кислотно-щелочных свойств водного раствора основано на способности воды как химического соединения в малой степени диссоциировать на ионы по схеме $H_2O = H^+ + OH^-$ *. В связи с протеканием этой реакции используют понятие *ионного произведения воды*: $K_w = a_{H^+} \times a_{OH^-}$.

Независимые экспериментальные и расчетные исследования показали, что K_w при $22^\circ C$ равно 10^{-14} , т. е. $pK_w = 14$. Исходя из правила электронейтральности, за нейтральную реакцию среды принимается величина $1/2 pK_w$. Если вода не содержит других ионов, то, исходя из требования электронейтральности, активности ионов H^+ и OH^- равны и соответственно составляют при $22^\circ C$ величину, равную 10^{-7} . В этих условиях $pH = pOH = 7$ и эта величина при $22^\circ C$ характеризует нейтральную реакцию среды. Если при $22^\circ C$ $a_{H^+} > a_{OH^-}$, то раствор имеет кислую реакцию ($pH < 7$), если же $a_{H^+} < a_{OH^-}$ — щелочную ($pH > 7$).

Приведенные цифры относятся только к температуре $22^\circ C$. Но ионное произведение воды при изменении температуры и давления изменяется и поэтому pH нейтральной среды, равный $1/2 pK_w$, также изменяется. Экспериментально и расчетом установлено, что при температуре более $22^\circ C$ ионное произведение воды увеличивается и активности ионов H^+ и OH^- возрастают, а при температурах менее $22^\circ C$ ионное произведение воды уменьшается и в соответствии с этим уменьшаются активности ионов H^+ и OH^- . Из табл. 4.1 следует, что pH чистой воды, находящейся в равновесии с паром, изменяется от 7,469 при $0^\circ C$ до 5,703 при $300^\circ C$. Кислотно-щелочные состояния воды в зависимости от давления изменяются в гораздо меньшей степени. В области обычных для гидрогеологических систем давлений (менее 25 МПа) при низких ($0-25^\circ C$) температурах влияние давления на pH раствора вообще практически не проявляется. Расчетный pH , равный $1/2 pK_w$ при температуре $25^\circ C$ с ростом давления до 100 МПа изменяется всего от 6,998 до 6,830. Влияние давления оказывается значительным

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

Таблица 4.1. Значения pK_w для воды при разных температурах и давлениях (по В. Л. Маршаллу)

Давление, МПа	Температура, °C			
	0	25	50	75
Вода в равновесии с паром	14,938	13,995	13,275	12,712
25	14,83	13,90	13,19	12,63
50	14,72	13,82	13,11	12,55
75	14,62	13,73	13,04	12,48
100	14,53	13,66	12,96	12,41
150	14,34	13,53	12,85	12,29
200	14,21	13,40	12,73	12,18
250	14,08	13,28	12,62	12,07
300	13,97	13,18	12,53	11,98

Продолжение табл. 4.1

Давление, МПа	Температура, °C				
	100	150	200	250	300
Вода в равновесии с паром	12,265	11,638	11,289	11,191	11,406
25	12,18	11,54	11,16	11,01	11,14
50	12,10	11,45	11,05	10,85	10,86
75	12,03	11,36	10,95	10,72	10,66
100	11,96	11,29	10,86	10,60	10,50
150	11,84	11,16	10,71	10,43	10,26
200	11,72	11,04	10,57	10,27	10,08
250	11,61	10,92	10,45	10,12	9,91
300	11,53	10,83	10,34	9,99	9,76

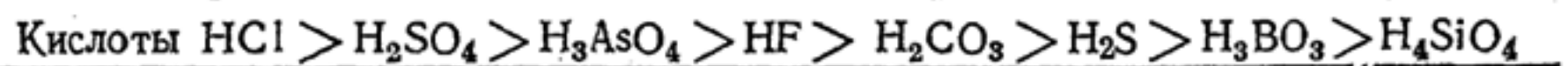
только в области высоких температур. Действительно, при 300 °C и давлении 300 МПа рН чистой воды составляет уже 4,88, т. е. в этих условиях по активности иона H^+ вода уже имеет кислую реакцию среды.

4.1.2. Причины изменения рН подземных вод

Все изложенное относилось к чистой воде, т. е. к химическому соединению H_2O . Но подземные воды являются многокомпонентными системами, в них происходят разнообразные химические реакции, которые являются дополнительным источником ионов H^+ и OH^- или связывают их в различные соединения. Вследствие этого в реальных подземных водах чаще $a_{H^+} \neq a_{OH^-}$ и поэтому их рН обычно не равен 7. Рассмотрим основные процессы, приводящие к изменению рН подземных

вод. Главными из них являются: диссоциация кислот и оснований, а также гидролиз анионов и катионов.

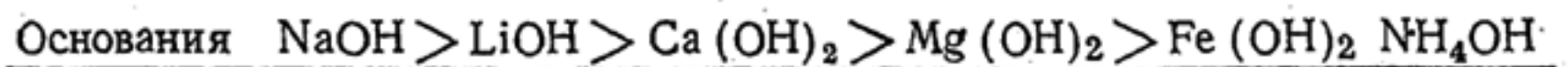
Диссоциация кислот и оснований. Способность кислот и оснований к отдаче ионов H^+ и OH^- характеризуется константами диссоциации этих кислот и оснований. В связи с этим по способности снижать рН подземных вод кислоты располагаются в следующий ряд:



$$K_{I \text{ дис}}^{25^\circ} \quad 1 \cdot 10^7 \quad 1 \cdot 10^3 \quad 5,5 \cdot 10^{-3} \quad 6,6 \cdot 10^{-4} \quad 4,36 \cdot 10^{-7} \quad 6 \cdot 10^{-8} \quad 6,6 \cdot 10^{-10} \quad 1,58 \cdot 10^{-10}$$

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

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

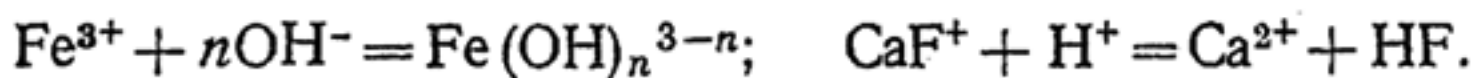


$$K_{I, II \text{ дис}}^{25^\circ} \quad I_{5,9} \quad I_{6,75 \cdot 10^{-1}} \quad II_{4,3 \cdot 10^{-2}} \quad II_{2,5 \cdot 10^{-3}} \quad II_{1,3 \cdot 10^{-4}} \quad I_{1,8 \cdot 10^{-5}}$$

Гидролиз катионов и анионов. Вначале уясним, что такое гидролиз как химическая реакция. Реакции взаимодействия между составными частями воды H_2O (H^+ и OH^-) и растворенных веществ называют *гидролизом*. Геохимическая значимость реакций гидролиза заключается в том, что обменные реакции между H^+ и OH^- , с одной стороны, и компонентами растворенных веществ, с другой, часто завершаются образованием слабодиссоциирующих или труднорастворимых соединений и это изменяет физико-химическую среду растворов. Можно рассматривать реакции гидролиза как:

а) взаимодействие с молекулой H_2O солей ($Na_2CO_3 + 2H_2O = 2NaOH + H_2CO_3$) или ионов ($CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$; $Fe^{3+} + nH_2O = Fe(OH)_n^{3-n} + nH^+$);

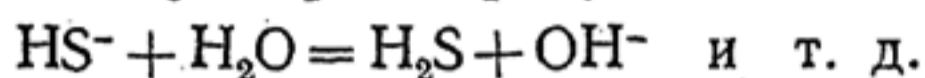
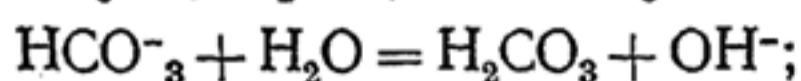
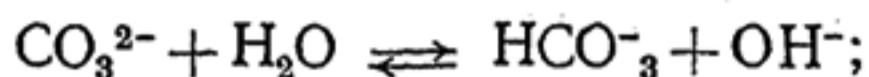
б) взаимодействие ионов с компонентами диссоциации воды H^+ и OH^-



Важность реакций гидролиза определяется тем, что они являются рН-задающими. Сущность в том, что образование в результате гидролиза слабодиссоциирующих и труднорастворимых соединений приводит к связыванию иона H^+ или OH^- и их концентрации в растворах изменяются. В результате рН растворов изменяется. Реакции гидролиза могут быть химически обратимыми ($HS^- + H_2O = H_2S + OH^-$) и необратимыми ($Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(тв) + 3H^+$). Для геохимии подземных вод важно также, что гидролиз усиливается: а) с уменьшением

минерализации природных вод и б) увеличением их температуры.

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



Константа гидролиза имеет вид:

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

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

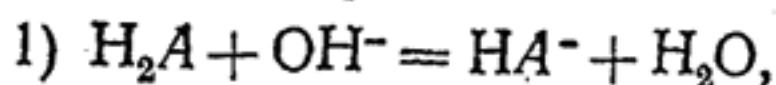
Интенсивность увеличения рН в результате гидролиза анионов возрастает с ростом температуры. Этому способствуют разнонаправленные явления — увеличение ионного произведения воды и уменьшение констант диссоциации некоторых кислот (H_2CO_3 , H_2S и др.).

Поскольку в обычных условиях среди слабых кислот в подземных водах преобладает ион HCO_3^- , то обычно предполагается, что щелочность подземных вод создается гидролизом карбонатных анионов. На этом основано аналитическое определение в подземных водах концентраций карбонатных ионов, которые рассчитываются, исходя из титруемой щелочности подземных вод. На самом деле щелочность подземных вод обусловлена суммарным действием многих анионов слабых кислот, в том числе органических. В связи с этим можно выделять карбонатную щелочность, силикатную, боратную, сульфидную и т. д. Процент карбонатной щелочности в подземных водах обычно составляет 80—95% от общей щелочности. Этот процент изменяется в зависимости от состава и минерализации подземных вод. В маломинерализованных водах, в анионном составе которых значительная доля принадлежит силикатным анионам, существенное значение приобретает силикатная щелочность; в углекислых бороносных водах — боратная; в сероводородных водах — сульфидная и т. д. В по-

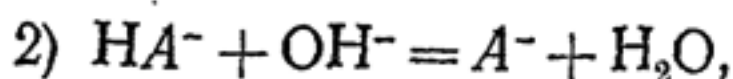
следнее время установлена также важнейшая роль органических веществ в формировании щелочности подземных вод. Щелочность подземных вод, обусловленная присутствием органических веществ, может достигать 20%.

Известно, также, что в резкощелочных подземных водах, содержащих высокие концентрации кремния, щелочность создается уже не карбонатными, а силикатными ионами. Причина этого явления заключается в более слабой диссоциации кремниевой кислоты по сравнению с угольной (H_2CO_3 pK_1 6,36, pK_{II} 10,33; H_4SiO_4 pK_I 9,8, pK_{II} 13,1).

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



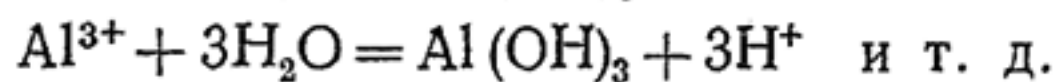
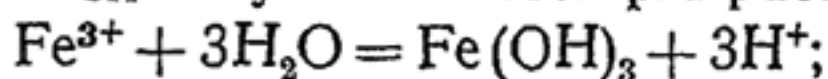
например: $H_2S + OH^- = HS^- + H_2O$; $H_2MoO_4 + OH^- = HMoO_4^- + H_2O$.



например: $HS^- + OH^- = S^{2-} + H_2O$; $HMoO_4^- + OH^- = MoO_4^{2-} + H_2O$.

Соотношения между свободными анионами слабых кислот в растворах в зависимости от их рН приведены на рис. 3.5.

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



Аналогично рассмотренному случаю гидролиза анионов слабых кислот константа реакции гидролиза катионов равна $K_{гидр} = K_w / K_{осн}$. Отсюда следует важный вывод: уменьшение рН в реакциях гидролиза катионов тем сильнее, чем меньше константа диссоциации основания. В этом отношении по способности снижать рН подземных вод катионы располагаются в порядке возрастания их кислотных свойств, которые, в свою очередь, соответствуют возрастанию электроотрицательности элементов: $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+}$.

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

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

4.1.3. Пределы изменения рН подземных вод

Значения рН подземных вод изменяются от <0 до 12,5, но в большинстве случаев составляют 6—8,5. Минимальные значения рН характерны для термальных вод и конденсатов вулканических газов районов современного магматизма. Кислые воды ($\text{pH} < 2-5$) распространены в зонах окисления сульфидных месторождений, содержащих дисульфиды (пирит и др.). Причина в том, что окисление дисульфидов сопровождается образованием H_2SO_4 , диссоциирующей с образованием H^+ ($2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$). Кислая реакция среды (рН до 4 и менее) также характерна для высококонцентрированных (минерализация более 400 г/л) рассолов Cl-Ca Cl-Ca-Na состава, вскрываемых в межсолевых породах структур, содержащих галогенные формации, она обусловлена гидролизом CaCl_2 .

Наиболее щелочные (рН до 12,5) подземные воды обнаруживаются в глубоких горизонтах массивов щелочных пород (особенно агпайтового типа). Высокие (до 9) значения рН имеют маломинерализованные азотные термальные воды, формирующиеся в массивах кристаллических пород и обладающие высокими концентрациями OH^- -задающих анионов, таких как HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3SiO_4^- , HS^- . Подземные воды с высокими (до 8,4 и более) значениями рН формируются также в осадочных породах краевых прогибов и межгорных впадин (особенно альпийского возраста). Эти воды имеют $(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)$ - Na и HCO_3 - Cl-Na состав.

При изучении кислотно-щелочных состояний подземных вод необходимо иметь в виду, что их рН после отбора изменяется. Это связано главным образом с трансформациями (преобразованиями) карбонатных равновесий подземных вод при изменении внешних термобарических условий. Наиболее типичны в этом отношении временные изменения рН гидрокарбонатно-натриевых вод при выводе их на поверхность скважинами. Чем выше концентрация HCO_3^- в подземных водах, тем

больше возрастает рН при взаимодействии с атмосферой. При высоких (>2 г/л) концентрациях HCO_3^- в подземных водах рН этих вод на поверхности может измениться от 8,4 до 9 и более. Карбонатные равновесия в подземных водах устанавливаются быстро и поэтому изменения, происходящие в карбонатной системе гидрокарбонатно-натриевых вод, могут уже близ поверхности привести к формированию резкощелочных ($\text{pH} > 9$) бескальциевых вод. Но такой состав уже не соответствует первичному химическому составу подземных вод в изучаемом водоносном горизонте.

4.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

4.2.1. Общие физико-химические сведения

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) подземных вод — это показатель степени окисленности или восстановленности переменного-валентных компонентов химического состава этих вод. Он служит также количественной мерой способности подземных вод к окислению и восстановлению таких компонентов. Величина окислительно-восстановительного потенциала подземных вод позволяет судить о состоянии каждой окислительно-восстановительной системы, существующей в подземных водах, а также определяет распределение и миграционные способности элементов с переменной валентностью.

Подземные воды содержат большое число элементов с переменной валентностью, находящихся в различных стадиях окисления. Известно, что в окислительно-восстановительных реакциях, происходящих в земной коре, участвуют более 30 элементов (см. рис. 4.1). Каждая совокупность разновалентных соединений (ионов и молекул) одного какого-либо элемента является отдельной окислительно-восстановительной системой. В растворе, содержащем по меньшей мере две такие системы (например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, H^+/H_2 и т. д.), происходит перенос электронов. Отдача электронов называется *окислением*; атомы, отдающие электроны, окисляются, переходят в более окисленное состояние. Присоединение электронов — это *восстановление*; атомы, принимающие электроны, восстанавливаются, переходят в более восстановленное состояние.

В подземных водах типичными окислителями являются: а) вещества, атомы которых обладают высокими значениями электроотрицательности (элементы VI А и VII А подгрупп); б) ионы с дефицитом электронов (например, простые катионы в высшей степени окисления Fe^{3+} , Ce^{4+} и др.); в) сложные кислородные анионы, содержащие катион в значительной степени окисления ($\text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}^{6+}\text{O}_4^{2-}$, $\text{N}^{5+}\text{O}_3^-$). В общем случае

	I								VII		VIII
1									H $\begin{matrix} 0 \\ 1^+ \end{matrix}$	He	
2	Li	Be	B	C $\begin{matrix} 0 \\ 2^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	N $\begin{matrix} 1^- \\ 3^+ \\ 4^+ \\ 2^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	O $\begin{matrix} 0 \\ 2^- \end{matrix}$			F	Ne	
3	Na	Mg	Al $\begin{matrix} 0 \\ 3^+ \end{matrix}$	Si	P $\begin{matrix} 3^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	S $\begin{matrix} 2^- \\ 4^+ \\ 2^+ \\ 6^+ \end{matrix}$			Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti $\begin{matrix} 3^+ \\ 4^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	V $\begin{matrix} 3^+ \\ 4^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	Cr $\begin{matrix} 3^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	Mn $\begin{matrix} 2^+ \\ 3^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	Fe $\begin{matrix} 2^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Co $\begin{matrix} 2^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Ni $\begin{matrix} 2^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	
	Cu $\begin{matrix} 1^+ \\ 2^+ \end{matrix}$	Zn	Ga	Ge $\begin{matrix} 2^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	As $\begin{matrix} 3^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	Se $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr $\begin{matrix} 4^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	Nb $\begin{matrix} 4^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	Mo $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	Tc	Ru	Rb	Pd	
	Ag	Cd	In $\begin{matrix} 1^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Sn $\begin{matrix} 2^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	Sb $\begin{matrix} 3^+ \\ 5^+ \end{matrix}$	Te $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	I $\begin{matrix} 1^- \\ 0 \\ 5^+ \end{matrix}$	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	Ta $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	W $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	Re	Os	Ir	Pt	
	Au $\begin{matrix} 1^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Hg $\begin{matrix} 0 \\ 1^+ \\ 2^+ \end{matrix}$	Tl $\begin{matrix} 1^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Pb $\begin{matrix} 2^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	Bi $\begin{matrix} 0 \\ 3^+ \end{matrix}$	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac	Ku							

ЛАНТАНОИДЫ

Ce $\begin{matrix} 3^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	Pr $\begin{matrix} 3^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	Nd	Pm	Sm $\begin{matrix} 2^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Eu $\begin{matrix} 2^+ \\ 3^+ \end{matrix}$	Gd	Tb $\begin{matrix} 3^+ \\ 4^+ \end{matrix}$	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
---	---	----	----	---	---	----	---	----	----	----	----	----	----

АКТИНОИДЫ

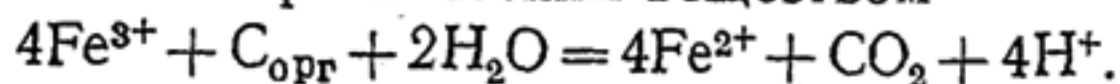
Th	Pa	U $\begin{matrix} 4^+ \\ 6^+ \end{matrix}$	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Рис. 4.1. Химические элементы, участвующие в окислительно-восстановительных процессах в гидрогеохимических системах (выделены штриховкой)

Окислительная активность компонентов возрастает при увеличении электроотрицательности.

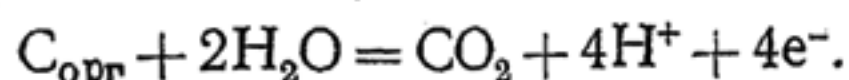
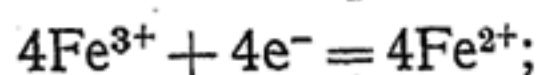
Типичными восстановителями являются: а) элементы, атомы которых обладают наименьшей электроотрицательностью (элементы основных подгрупп I и II группы); б) ионы, у которых степень окисления может возрасти (S^{2-} , Fe^{2+} , Ge^{2+} , Mn^{2+} и др.); в) сложные анионы, в которых катион не имеет предельной степени окисления ($S^{4+}O_3^{2-}$, $N^{3+}O_2^-$ и др.); г) некоторые специфические вещества — атомарный водород, органические вещества. Восстановительная активность компонента тем больше, чем ниже его электроотрицательность и ионный потенциал.

В любой окислительно-восстановительной системе всякое окисление сопровождается восстановлением, свободные электроны не могут накапливаться в растворе (ибо существует принцип электронейтральности раствора), они потребляются восстанавливаемыми веществами. Рассмотрим пример, приводимый Дж. Дривером [10], который иллюстрирует восстановление Fe^{3+} органическим веществом



Это суммарное уравнение включает восстановление Fe^{3+} и окисление органического вещества. Поэтому для удобства

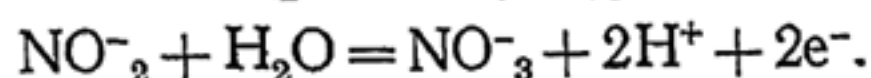
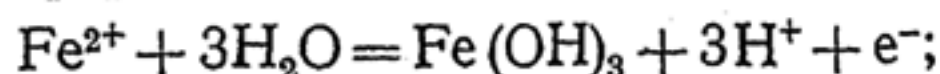
суммарные реакции окислительно-восстановительных взаимодействий разделяют на две полуреакции, соответствующие различным сторонам процесса



Часто уравнение полуреакций выражают в так называемой H^+ -форме:

восстановленные состояния элемента $+q\text{H}_2\text{O} =$ окисленные состояния $+m\text{H}^+ + ne^-$.

Приведем еще два примера полуреакций, записанных в H^+ -форме.



Направление окислительно-восстановительной реакции определяется величинами потенциалов. В общем ряду стандартных потенциалов окислительно-восстановительных реакций при равных активностях любая система может оказаться восстановителем для систем с бóльшим потенциалом и окислителем для систем с меньшим потенциалом. Например, в стандартных условиях в сильноокислой среде реакция $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ ($E^0 = +771$ мВ) будет окислительной по отношению к реакции $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$ ($E^0 = +167$ мВ) и восстановительной по отношению к реакции $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +999$ мВ).

Существование в подземных водах окислительно-восстановительных систем отдельных элементов приводит к установлению в них динамического равновесия, характеризующего окислительно-восстановительное состояние подземной воды в целом.

4.2.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала подземных вод

Рассмотрим уравнения, описывающие энергетику окислительно-восстановительных реакций.

Электрическая работа гальванического элемента равна $A_{\text{max}} = nFE$, где E — эдс; n — число электронов, участвующих в реакции, F — число Фарадея, характеризующее количество электричества, необходимое для выделения из раствора 1 моля вещества, оно равно 23,06 ккал. При обратимых условиях $A_{\text{max}} = -\Delta G$, где ΔG — свободная энергия реакции

$$\Delta G = -nFE \quad \text{или} \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (4.1)$$

Реакция протекает самопроизвольно, если $E > 0$, при этом $\Delta G < 0$. Из химической термодинамики известно, что измене-

ние свободной энергии реакции связано с активностями реагирующих веществ следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (4.2)$$

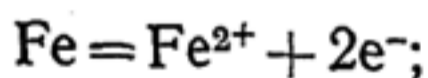
где ΔG^0 — стандартная энергия реакции, равная $\sum \Delta G^0_{\text{прод.реак}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх}}$; R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/град·моль; K — константа равновесия реакции. Из выражений (4.1) и (4.2) получим исходное уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln K, \quad (4.3)$$

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

Величина E^0 называется *нормальным* (или стандартным) *потенциалом*. Это потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий окисленные и восстановленные формы элемента при равных их активностях и при концентрации H^+ , равной единице. Значения стандартных потенциалов для окислительно-восстановительных систем отдельных химических элементов приведены во многих справочных руководствах по физической химии и геохимии. Их также можно вычислить, пользуясь данными о свободных энергиях индивидуальных веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. Чтобы вычислить E^0 , нужно: а) записать уравнение реакции так, чтобы электроны были справа (в этом случае выражение $\Delta G/nF$ приобретает положительное значение, что более удобно для расчетов); б) рассчитать $\Delta G^0_{\text{реак}}$

Примеры. 1. Пользуясь справочными материалами [29], вычислим для 25 °С стандартный потенциал E^0 окисления металлического железа.



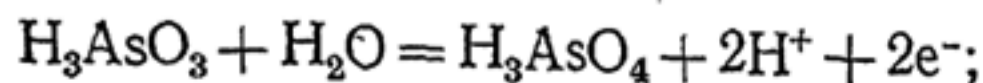
$$\Delta G^0_{\text{реак}} = \Delta G^0_{Fe^{2+}} - \Delta G^0_{Fe};$$

$$\Delta G^0_{Fe^{2+}} = -22,05 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G^0_{Fe_{\text{мет}}} = 0;$$

$$E^0 = \frac{\Delta G^0_{\text{реак}}}{nF} = \frac{-22,05}{2 \cdot 23,06} = \frac{-0,956}{2} = -0,478 \text{ В.}$$

2. Вычислим стандартный потенциал окисления мышьяковистой кислоты в мышьяковую. Эта реакция протекает в зонах окисления сульфидных месторождений



$$\Delta G^0_{\text{реак}} = \Delta G^0_{H_3AsO_4} - \Delta G^0_{H_3AsO_3} - \Delta G^0_{H_2O};$$

$$\Delta G^0_{H_3AsO_4} = -184,04 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G^0_{H_3AsO_3} = -154,40 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G^0_{H_2O} = -56,687 \text{ ккал/моль};$$

$$\text{отсюда } E^0 = \frac{27,047}{2 \cdot 23,06} = 0,586 \text{ В.}$$

Подставив значения R и F в уравнение Нернста (4.3), приняв T равной 298 К и перейдя к десятичным логарифмам, получим новое выражение этого уравнения в более простом виде:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K. \quad (4.4)$$

Если $E = E^0$, то из этого уравнения следует попутное выражение, с помощью которого можно вычислять константы равновесия таких окислительно-восстановительных реакций, для которых известно E^0 .

$$\lg K = 16,9nE^0. \quad (4.5)$$

Обращаясь к H^+ -форме выражения окислительно-восстановительных реакций, получим, что константа равновесия таких реакций $K = (a_{ок} a_{H^+}^m) / a_{вос}$; отсюда основным уравнением для расчета окислительно-восстановительного потенциала подземных вод будет:

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок} a_{H^+}^m}{a_{вос}}$$

или

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}} - 0,059 \frac{m}{n} \text{ рН}, \quad (4.6)$$

где n , m — соответственно число электронов и протонов, участвующих в реакции; $a_{ок}$, $a_{вос}$ — соответственно активности окисленных и восстановленных форм компонента*. Здесь мы уже переходим от обозначения потенциала E к обозначению E_h , который относится к водородной системе и определяется как потенциал полуэлемента, измеренный по отношению к стандартному водородному полуэлементу [5]. E_h становится равным E^0 , если $a_{ок} = a_{вос}$ и $a_{H^+} = 1$ (рН = 0).

Уравнение (4.6) используется для: а) вычисления вероятного окислительно-восстановительного потенциала подземных вод при различных концентрациях компонентов; б) определения соотношений между концентрациями окисленных и восстановленных форм компонентов при известных значениях E_h ;

* Здесь не следует смешивать концентрации конкретных окисленных и восстановленных форм переменновалентного компонента с их аналитическими суммарными концентрациями, представляющими собой часто совокупность разных миграционных форм.

в) составления уравнений в системе Eh—pH по заданным реакциям; г) построения диаграмм состояний элементов в координатах Eh—pH.

Так, для предыдущего примера окисления мышьяковистой кислоты в мышьяковую уравнение Eh системы будет иметь следующий вид:

$$Eh = 0,586 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H_3AsO_4}}{a_{H_3AsO_3}} - 0,059 \frac{2}{2} pH.$$

В геохимической практике кроме Eh иногда используют значение rH_2 , которое было введено в практику измерений окислительно-восстановительного потенциала в 1923 г. Ф. Кларком по аналогии с понятием pH. rH_2 — это отрицательный десятичный логарифм равновесного давления газообразного водорода в исследуемой системе ($rH_2 = -\lg P_{H_2}$). Величина rH_2 дает комплексную оценку окислительно-восстановительных свойств системы с учетом pH. Эта величина экспериментально не измеряется, ее рассчитывают с учетом влияния pH на окислительно-восстановительную систему. При Eh, измеряемом в мВ, $rH_2 = (Eh/30) + 2 pH$.

4.2.3. Измерения окислительно-восстановительного потенциала

Экспериментальное определение абсолютного потенциала системы представляет пока невыполнимую задачу, но поскольку всякой химической реакции соответствует всегда разность потенциалов двух систем, то знание абсолютных значений потенциалов не требуется. Условно принимают потенциал одной системы равным нулю и используют эту систему в качестве стандартной для выражения потенциалов отдельных систем. Поэтому всегда измеряют разность потенциалов. Стандартом служит реакция $H_2 = 2H^+ + 2e^-$. Окислительный потенциал этой реакции при a_{H^+} и P_{H_2} , равных единице, условно принимают равным нулю. Соответственно электродом сравнения, потенциал которого принимается равным нулю, является водородный электрод (платина в растворе кислоты, насыщенном водородом при активности ионов H^+ , равной единице и давлении водорода 0,1 МПа). Но для удобства работы в качестве электрода сравнения может быть использован любой другой электрод, потенциал которого по отношению к водородному электроду известен. В практике гидрогеохимических исследований обычно применяют хлор-серебряный и каломельный электроды. При использовании этих электродов к измеренной разности потенциалов добавляют потенциал электрода сравнения относительно водородного. Для хлор-серебряного электрода этот потенциал при 20 °С равен +200 мВ. Поэтому Eh реальных

подземных вод равен эдс, возникающей в системе (показания индикаторного электрода), плюс 200 мВ. В качестве индикаторных электродов в практике гидрогеохимических исследований употребляют платиновые или платинированные электроды, представляющие собой тонкий слой платины на какой-либо инертной поверхности (стекло, кварц, фарфор). Воспроизводимые результаты определения E_h подземных вод получают при наличии в этих водах обратимых систем веществ с переменной валентностью при их содержаниях более $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Для измерения E_h в полевых условиях используют герметичные проточные ячейки из инертного материала с вмонтированными индикаторными электродами и термометром. При определении E_h подземных вод целесообразно использовать не менее трех-четырех индикаторных электродов. Замерам предшествует прокачка ячейки исследуемой водой в течение времени, достаточного для смены трех-пяти объемов воды. Все замеры выполняют в статических (т. е. в условиях закрытой ячейки) условиях.

4.2.4. Принципы интерпретации замеров окислительно-восстановительного потенциала подземных вод

При использовании E_h подземных вод в гидрогеохимических исследованиях следует иметь в виду следующие важные положения.

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

Так как величины E_h отнесены к водородному электроду, положительные их значения свидетельствуют о том, что по сравнению со стандартной водородной системой данная система является более окисленной, а отрицательные значения — что данная система является более восстановленной. Это положение иллюстрируется рис. 4.2, на котором проведены нормальные стандартные потенциалы реакций окисления $Me = Me^{n+} + ne^-$ по отношению к нормальному водородному электроду. Нормальная водородная система восстанавливает все системы с $E_h > 0$ и окисляет системы с $E_h < 0$. Если одна система имеет $E_h > 0$, а другая $E_h \gg 0$, то при их взаимодействии вторая система будет окислять первую.

Таким образом, если $E_h = 0$, это не означает, что в растворе имеет место стабилизация окислительно-восстановительных процессов. Нельзя также считать, что при значениях выше нуля идет только окисление, а ниже нуля — восстановление.

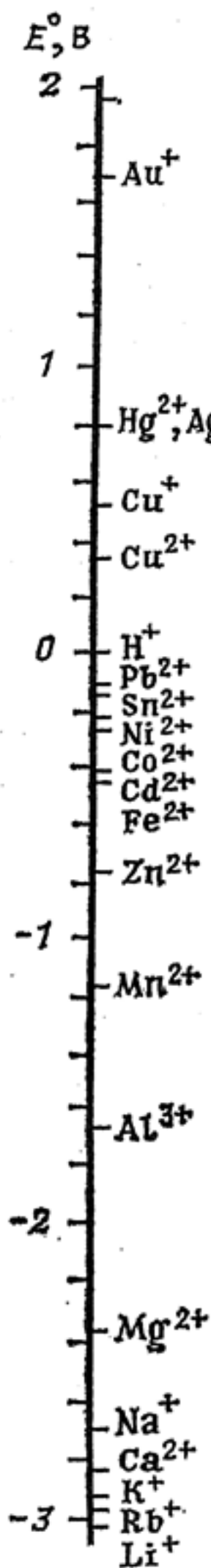
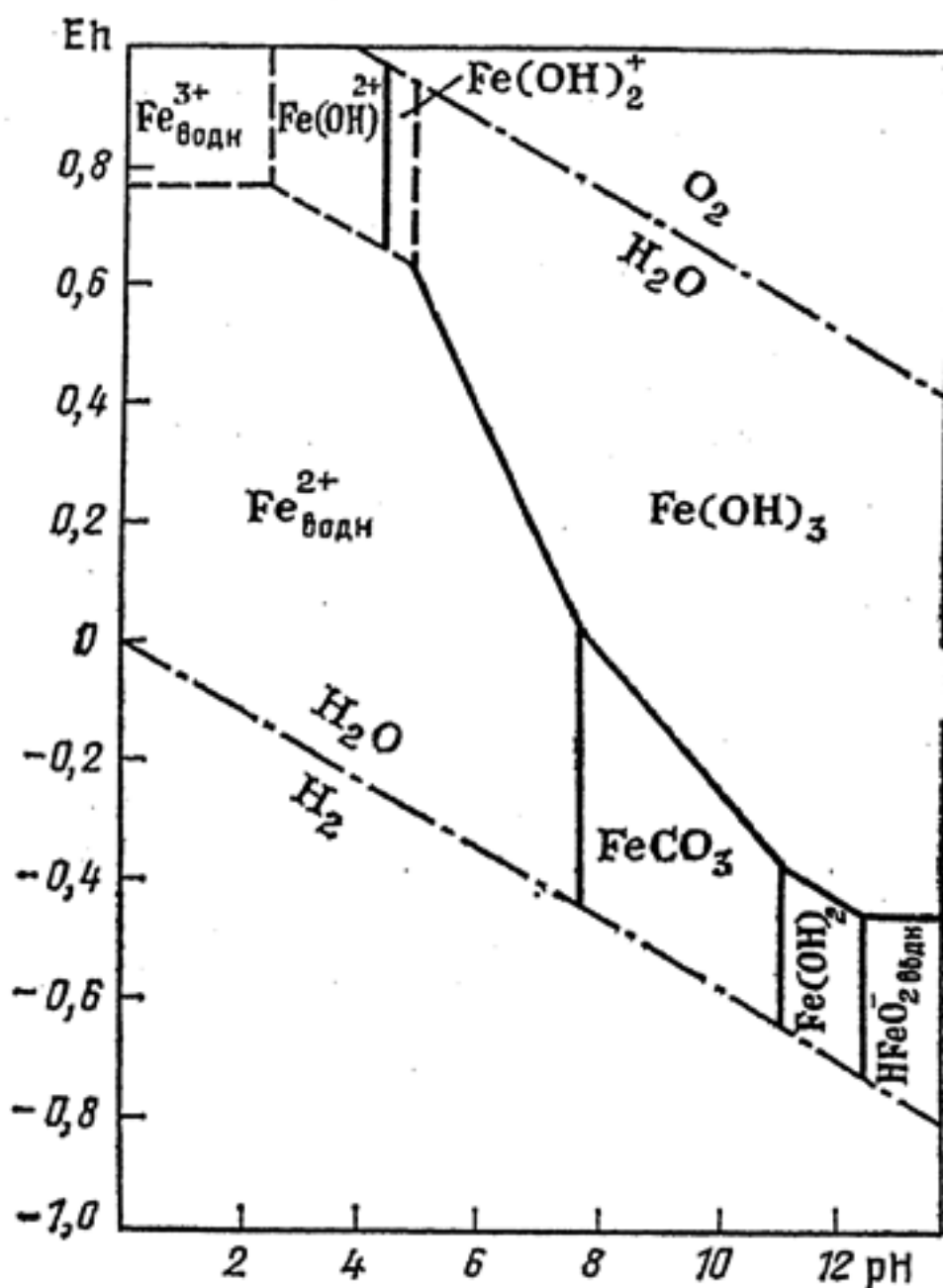


Рис. 4.2. Нормальные (стандартные) электродные потенциалы E° систем $\text{Me} = \text{Me}^{n+} + ne^-$ в воде (при 25°C) [17]

Рис. 4.3. Eh—pH диаграмма системы $\text{Fe—H}_2\text{O—CO}_3^{2-}$ для температуры 25°C и общего давления 0,1 МПа (по [5] с изменениями)



Окисление и восстановление могут происходить и при отрицательных, и при положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Например, околонейтральная среда с Eh, равным +300 мВ, является окислительной для соединений серы, меди, железа, но не является таковой для соединения марганца, большая часть активности которого в этих условиях находится в двухвалентной форме. Но кислая среда ($\text{pH} < 2$) при $Eh = +700$ мВ является формально восстановительной для железа (для окисления $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ в этой среде необходим Eh, равный +0,77 мВ) и окислительной для меди, так как для ее восстановления в

кислой среде $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^+ - e$ необходим Eh, равный +160 мВ. Отсюда понятно, что классификация природных гидрогеохимических обстановок, на окислительные и восстановительные имеет смысл только применительно к определенным элементам.

2. Природные окислительно-восстановительные процессы протекают при участии H^+ . Из уравнения (4.6), связывающего Eh с концентрациями веществ, участвующих в реакциях, следует, что увеличение рН среды приводит к уменьшению Eh системы. Действительно, при $a_{\text{ок}} = a_{\text{вос}}$ уравнение (4.6) приобретает вид $Eh = E^0 - 0,059 (m/n) \text{pH}$. Это означает, что Eh, при котором происходит окисление соединений какого-либо элемента, уменьшается с ростом рН.

В кислом растворе потенциал $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ равен 0,77 В, однако как только рН достигает значений 2—4, при котором осаждается гидроксид железа, окислительный потенциал уменьшается, так как устойчивость гидрооксокомплексов Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0$) больше устойчивости аналогичных комплексов Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeOH}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^0$). В связи с этим $a_{\text{Fe}^{3+}}$ становится меньше $a_{\text{Fe}^{2+}}$, что в соответствии с формулой (4.6) вызывает снижение Eh системы.

Так как при увеличении рН потенциалы многих систем уменьшаются быстрее, чем потенциал кислорода, процессы окисления многих веществ в щелочной среде протекают легче и энергичнее, чем в кислой. Например, двухвалентное железо очень легко окисляется в трехвалентную форму в щелочных водах ($Eh < 0$), но очень трудно в кислых ($Eh > 700$ мВ).

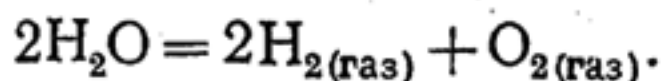
4.2.5. Диаграммы Eh—рН

Такие диаграммы являются основным инструментом для анализа равновесий в системах переменновалентных элементов. Они представляют собой графики зависимости электродных потенциалов от рН раствора для реально устанавливающихся равновесий. Эти диаграммы состоят из областей, разграниченных линиями равновесий (рис. 4.3). Положение фигуративных точек подземной воды в определенной Eh—рН области означает преобладание в ней указанных форм элементов и термодинамическую устойчивость этих форм. Активное использование Eh—рН диаграмм в физической химии связано с работами М. Пурбэ, которым были построены Eh—рН диаграммы для большинства химических элементов. В геохимии и гидрогеохимии широкое использование Eh—рН диаграмм связано с именем Р. М. Гаррелса, которым вполне доступно изложены основы их использования для решения различных геохимических проблем.

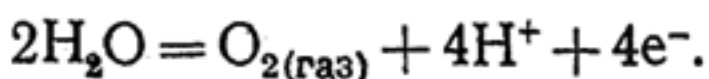
В качестве основы для понимания техники построения этих диаграмм приведем расчет Eh—рН условий, определяющих

верхний и нижний пределы устойчивости воды. Схема этого расчета заимствована нами из работы [5].

Сначала определим Eh—pH границы термодинамической устойчивости воды. Предполагая существование равновесия между водой и продуктами ее диссоциации (кислородом и водородом), составим уравнение



Если парциальное давление одного из газов (водорода или кислорода) в воде в условиях земной поверхности будет больше, чем атмосферное давление, то из воды начнет выделяться газ и таким образом вода будет разлагаться. Отсюда верхний предел устойчивости воды определяется равновесием между водой и кислородом при давлении 0,1 МПа



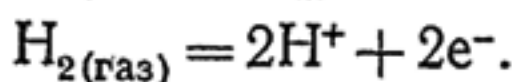
Основой построения Eh—pH диаграмм является уравнение Нернста. В соответствии с этим уравнением Eh—pH соотношение между веществами этой реакции имеет вид

$$\text{Eh} = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}]^2} - 0,059 \text{ pH}.$$

При наших условиях $P_{\text{O}_2} = 1$, активность чистой воды также равна единице. В этом случае уравнение упрощается: $\text{Eh} = E^0 - 0,059 \text{ pH}$.

Следовательно, равновесие между водой и кислородом, парциальное давление которого равно 0,1 МПа, выражается на графике Eh—pH прямой линией с наклоном —0,059 на единицу pH и проходит через точку E^0 . Значение E^0 известно, оно табулировано в химических и геохимических справочниках и равно 1,23 В. Таким образом верхний предел устойчивости воды определяется уравнением: $\text{Eh} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$.

Далее определим нижний предел устойчивости воды. Для этого используем стандартную реакцию разложения водорода в водной среде



Eh—pH уравнение этой реакции

$$\text{Eh} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}.$$

Подставив —pH вместо $[\text{H}^+]$ и сделав небольшие элементарные преобразования, получим

$$\text{Eh} = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \text{ pH}.$$

Поскольку по нашему условию $P_{H_2} = 1$ атм, конечное уравнение приобретает вид:

$$E_h = E^0 - 0,059 \text{ рН.}$$

Стандартный потенциал этой системы равен 0 В и, следовательно, равновесие между водой и водородом определится уравнением: $E_h = -0,059 \text{ рН.}$

Таким образом, получаем верхний и нижний E_h —рН пределы устойчивости воды.

Далее рассмотрим способы определения E_h —рН границ между простейшими формами железа в маломинерализованных подземных водах. В этом случае разность между концентрациями и активностями веществ не имеет практического значения, поэтому в формулах используем значения концентраций веществ.

Вначале определим границу между простыми катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Реакция $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ протекает до значений рН 2,5. Ионы водорода в этой реакции не участвуют и поэтому уравнение этой реакции имеет простейший вид:

$$E_h = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

При $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ $E_h = E^0$, который известен из справочных материалов и равен 0,771 В. Таким образом, в условиях действия рассматриваемой реакции граница между Fe^{2+} и Fe^{3+} выражается прямой горизонтальной линией на уровне E_h , равном +0,771 В.

Рассмотрим более сложный случай, когда в околонеutralных средах протекает реакция

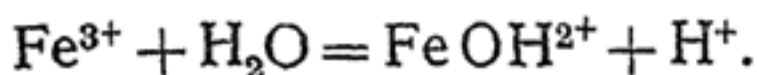


$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{2+}]} - 0,059 \text{ рН.}$$

При $[FeOH^{2+}] = [Fe^{2+}]$ получим $E_h = E^0 - 0,059 \text{ рН.}$ По таблицам стандартных потенциалов E^0 равен 0,914 и, следовательно,

$$E_h = 0,914 - 0,059 \text{ рН.}$$

Поскольку окислительно-восстановительные процессы в рассматриваемой системе протекают с участием H^+ , E_h —рН граница между рассматриваемыми окисленной и восстановленной формами железа представляет собой наклонную линию с градиентом, равным 0,059 рН. Далее определим рН границу между соединениями Fe^{3+} и $FeOH^{2+}$. Эти соединения связаны между собой реакцией



Так как в этом случае окисление и восстановление не происходят, используем обычное уравнение равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{FeOH}^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

или

$$\lg K = \lg \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - \text{pH}.$$

Пользуясь справочником [5], находим ΔG^0 индивидуальных соединений, участвующих в этой реакции, и по формуле $\lg K = -\Delta G^0_{\text{реак}}/1,364$ определяем $\lg K$ этой реакции. При $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1$ $\lg K = -\text{pH}$ и тогда

$$\lg K = -\frac{\Delta G^0_{\text{реак}}}{1,364} = -\frac{3,3}{1,364} = -2,4.$$

Отсюда

$$\text{pH}_{\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^{2+}} = 2,4.$$

Далее аналогично рассчитываем Eh—pH границы между другими соединениями железа, такими, как $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{FeOH}^{2+} - \text{Fe}(\text{OH})_2^+$. В первом случае мы имеем окислительно-восстановительную реакцию $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + e^-$ с $E^0 = 1,191$ В, а во втором — реакцию без окисления и восстановления $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$, т. е. здесь надо определить только pH границу между соединениями.

При построении и интерпретации Eh—pH диаграмм следует иметь в виду следующее:

1. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций, приведенные в разных справочниках, несколько отличаются и поэтому Eh—pH границы соединений, рассчитанные по этим данным, могут различаться.

2. При построении стандартных Eh—pH диаграмм авторы исходят из равенства концентраций окисленных и восстановленных форм элемента. В реальных гидрогеохимических ситуациях концентрации окисленных и восстановленных форм чаще не равны и поэтому реальные Eh—pH границы между различными соединениями какого-либо элемента с переменной валентностью могут быть сдвинуты относительно стандартных. В таких случаях эти границы вычисляют, исходя из реальных концентраций окисленных и восстановленных форм элемента в конкретных подземных водах. Поэтому важно представить, что Eh—pH границы преобладания окисленных и восстановленных форм элемента зависят не только от формального по-

ложения фигуративных точек подземных вод на стандартных Eh—pH диаграммах, но и от активностей их реальных окисленных и восстановленных форм.

4.2.6. Потенциалзадающие системы подземных вод

Компоненты химического состава подземных вод, влияющие на величину их окислительно-восстановительного потенциала, называют *электрохимически активными*. Если это влияние имеет решающее значение, то системы таких компонентов называют потенциалзадающими. Чтобы выполнять роль потенциалзадающей системы химические элементы переменной валентности должны иметь значительную массу в породах и подземных водах, а реакции их разновалентных форм с разновалентными формами других элементов должны протекать достаточно быстро и термодинамически обратимо. Отнесение определенной окислительно-восстановительной системы к потенциалзадающей предполагает, что рассчитанный по ней окислительно-восстановительный потенциал подземных вод должен соответствовать его реальным значениям в этих водах. Так в бескислородных и бессульфидных водах, содержащих высокие концентрации железа, потенциалзадающей является система Fe^{3+}/Fe^{2+} (реакция $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$) и их Eh близок к рассчитанному по этой системе. В сероводородных (сульфидных) водах потенциалзадающей является система S^0/S^{2-} (реакция $S^{2-} = S^0 + 2e^-$) и их Eh соответствует рассчитанному, исходя из этой системы.

Такие потенциалзадающие системы являются «управляющими» для второстепенных систем переменновалентных элементов, поскольку последние вынуждены «подлаживаться» под основную потенциалзадающую систему и их физико-химические состояния в подземных водах трансформируются под влиянием окислительно-восстановительного потенциала основной системы.

Универсальные потенциалзадающие системы. В геохимии подземных вод имеются две универсальные потенциалзадающие системы — кислорода и серы. Эти элементы расположены рядом в периодической системе Менделеева, что определяет их взаимозаменяемость в геохимических процессах. Эти потенциалзадающие системы способны формировать весь окислительно-восстановительный диапазон подземных вод.

Система кислорода. Она определяет верхний предел значения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, ограниченный реакцией $2H_2O = O_{2(газ)} + 4H^+ + 4e^-$. В соответствии с приведенной выше формулой $Eh = E^0 - 0,059 \text{ pH}$; $E^0 = 1,23 \text{ мВ}$ и, следовательно, $Eh = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$.

Исходя из этого при $P_{O_2} = 0,1 \text{ МПа}$ Eh околонеутральных

подземных вод должен составлять приблизительно 0,8 В. В действительности реальное значение окислительно-восстановительного потенциала околонейтральных кислородсодержащих подземных вод гораздо меньше. Такие высокие значения E_h практически не достигаются даже в атмосферных осадках. Наиболее часто значения окислительно-восстановительного потенциала метеорных вод составляют $(+400) — (+700)$ мВ. Меньшие реальные значения E_h связаны не только с меньшими исходными парциальными давлениями кислорода (P_{O_2} в атмосфере составляет 0,02 МПа), но и с необратимостью системы кислорода, а также с взаимодействиями кислорода с различными восстановителями, имеющимися в воде и вмещающих породах, с биохимическими реакциями и микробиологическими процессами. Многие из этих процессов и реакций являются термодинамически необратимыми, поэтому точный расчет потенциала кислородсодержащих вод всегда затруднен. Тем не менее можно установить порядок его значений на основании экспериментально изученных природных эмпирических зависимостей между концентрациями кислорода в подземных водах и их E_h . Из данных, приведенных на рис. 4.4, следует, что содержания O_2 в подземных водах, равные 2—4 мг/л уже обеспечивают значения потенциала подземных вод более 200 мВ. При меньших содержаниях кислорода значения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод быстро уменьшаются, оставаясь положительными даже при минимальных (0, n мг/л) концентрациях кислорода.

Система серы. Окислительно-восстановительные состояния подземных вод, содержащих разновалентные соединения серы, определяются системой $S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2e^-$ или $H_2S \rightleftharpoons S^0 + 2H^+ + 2e^-$; $E_h = 0,142 - 0,06 \text{ рН} - 0,031 \lg a_{H_2S}$.

Восстановление $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$ при $t < 100^\circ\text{C}$ происходит в результате биогенной сульфатредукции.

Микроорганизмы активно образуют H_2S в диапазоне рН 4—10,5 и при температурах от 0 до 80°C . Диапазон E_h восстановления сульфат-иона до сероводорода определяется диапазоном E_h жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Этот диапазон достаточно велик — в нейтральной сфере сульфатредукция может начинаться при $E_h + 100$ мВ и продолжаться до $E_h - 400$ мВ.

Поскольку возникновение S^{2-} энергетически обеспечивается реакциями сульфат-иона с органическим веществом и водородом, в условиях протекания сульфатредукции оно уже не зависит от E_h среды. Наоборот, образующийся в результате сульфатредукции H_2S сам задает окислительно-восстановительный потенциал среды. После начала генерации сульфидной серы значения E_h подземных вод быстро опускаются до отрицательных (см. рис. 4.4). Таким образом, в условиях протека-

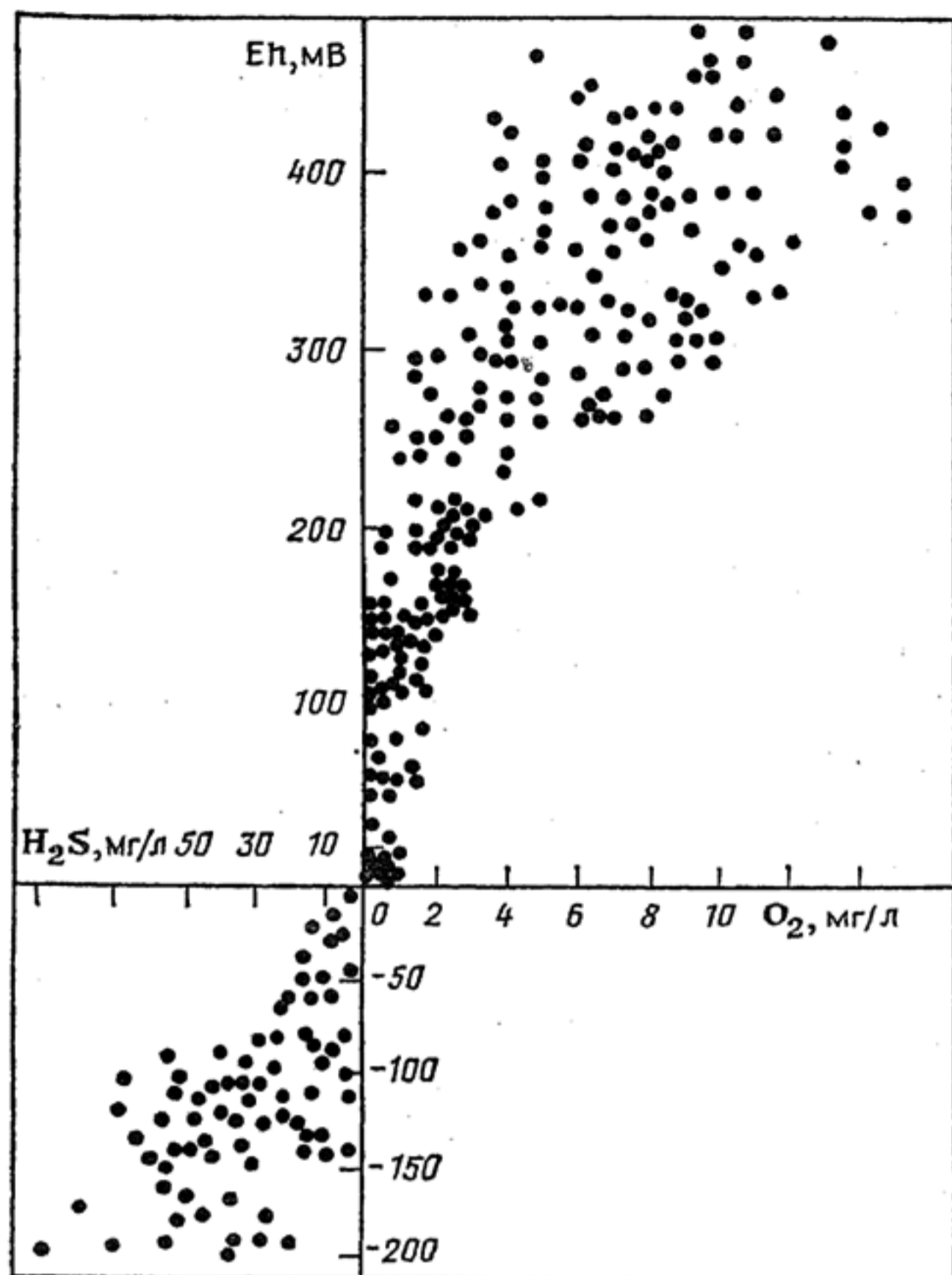
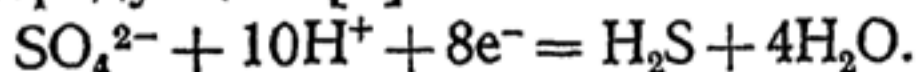


Рис. 4.4. Изменение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод в зависимости от концентраций в них O_2 и H_2S (по В. П. Закутину и В. А. Щеке)

ния процессов сульфатредукции восстановительная среда является следствием возникновения H_2S . В этом заключается важнейшее геохимическое значение процесса сульфатредукции. Известно, что появление даже небольших концентраций H_2S в водах приводит к достаточно резкому снижению их Eh. Так, наличие в подземных водах сероводорода в количестве < 10 мг/л уже может понизить значения Eh до отрицательных значений.

Для установления Eh—pH границ SO_4^{2-}/H_2S часто используют реакцию, дающую химическое описание процесса сульфатредукции [5]:



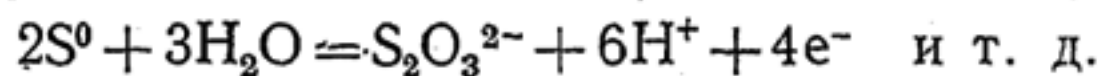
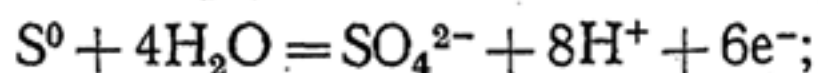
Это не совсем правильно, так как, во-первых, протекание указанной реакции зависит больше от жизнедеятельности сульфат-

редуцирующих бактерий, чем от термодинамических параметров среды, во-вторых, реакция не является полностью термодинамически обратимой.

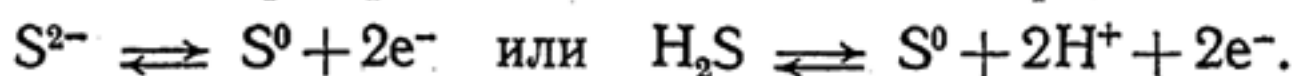
Действительно, обратный процесс окисления $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ происходит по-иному и протекает в несколько этапов.

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

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

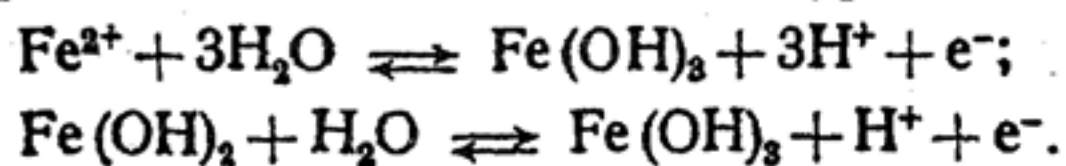


Процесс окисления серы происходит после завершения окислительных преобразований всех ее соединений, более восстановленных, чем сера, и протекает при непосредственном участии тионовых бактерий. Изучение геохимии серы показывает, насколько микробиологические процессы могут затруднять приложение чисто термодинамических методов к познанию гидрогеохимических явлений. Тем не менее, возможности термодинамических методов для анализа равновесий, генерируемых в подземных водах микробиологическими и биохимическими процессами, и возможности расчета окислительно-восстановительного потенциала этих вод оказываются значительными. Такие возможности обычно определяются правильностью выбора потенциалзадающих систем, формируемых этими микробиологическими и биохимическими процессами. Так, возможности расчета равновесий в сульфидных подземных водах стали вполне определенными после того как П. А. Крюков, С. С. Заводнов и М. Ф. Сташук показали, что окислительно-восстановительное состояние подземных вод, содержащих соединения серы разной валентности, определяется системой:



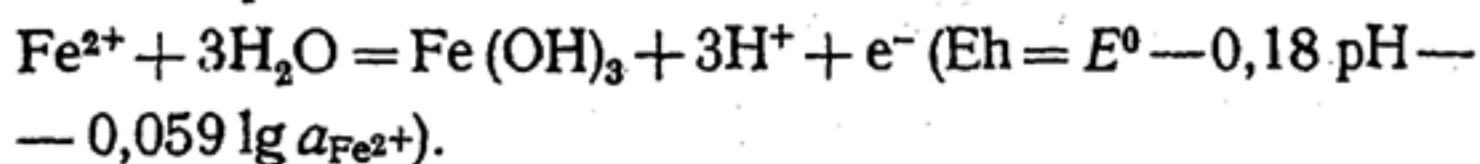
Частные потенциалзадающие системы. Частными потенциалзадающими системами, действующими только в определенных гидрогеохимических ситуациях, являются системы железа, органических веществ, водорода.

Система железа. Окислительно-восстановительное состояние системы железа не зависит от рН при небольших (до 3) его значениях и определяется уравнением $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$. При больших значениях рН состояния и концентрации железа определяются последовательно уравнениями:



Действие системы железа особенно проявляется в двух типах подземных вод (бескислородных и бессульфидных), а также в подземных водах с высокими содержаниями органических веществ гумусового ряда.

В кислородсодержащих подземных водах, не содержащих органических веществ, реакция окисления двухвалентного железа $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ и последующий гидролиз $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$ выводит железо из этих подземных вод. Г. А. Соломин показал, что в равновесии с осадком гидроксида железа в кислородсодержащей воде, не содержащей органических веществ, может быть только ~ 20 мкг/л железа. Совершенно иная ситуация складывается в бескислородных и бессульфидных подземных водах. Вследствие относительно высокой растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ПР равно $7,9 \cdot 10^{-16}$) эти воды обычно содержат от n до $n \cdot 10$ мг/л железа. Поскольку компоненты универсальных потенциалзадающих систем — кислорода и серы в таких водах содержатся в минимальных концентрациях, система железа в них приобретает потенциалзадающую роль. Сопоставление многих экспериментальных (замеренных) и расчетных данных показало, что Eh бескислородных и бессульфидных вод с минимальными содержаниями органических веществ оказывается близким к расчетным:



Это дает возможность расчета и контроля инструментальных замеров потенциала подземных вод с высокими концентрациями двухвалентного железа. Многочисленные материалы показывают, что система железа в бескислородных и бессульфидных маломинерализованных подземных водах определяет значения Eh, равные примерно $(+100) \div (+250)$ мВ. Иная ситуация наблюдается в кислородсодержащих подземных водах с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда. В подземных водах, содержащих высокие концентрации органических веществ гумусового ряда (фульво- и гуминовые кислоты), концентрации железа всегда превышают эти расчетные концентрации и достигают $n - n \times 10$ мг/л. При

этом установлено, что в тех случаях, когда не учитывается комплексообразование железа с органическими веществами, степень отклонения реальных концентраций железа в подземных водах от расчетных и соответственно степень отклонения реальных значений Eh от расчетных зависят от концентраций этих органических веществ. Причина заключается в том, что в результате образования устойчивых комплексных соединений с органическими веществами все меньшая часть активности Fe^{3+} становится доступной для процессов гидролиза и его кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные диапазоны существования в подземных водах расширяются.

Физико-химическими причинами являются следующие: окислительные потенциалы, положенные в основу построения $Eh-pH$ диаграмм $Fe-H_2O$, относятся только к равновесным условиям, когда в растворе присутствуют только Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , OH^- . Под влиянием присутствующих в подземных водах органических веществ, способных образовывать с окисленной или восстановленной формами железа комплексные соединения, концентрации этих форм изменяются в неравной степени. В этом случае окислительно-восстановительный потенциал системы зависит от соотношения концентраций (или активностей) окисленной и восстановленной форм железа, т. е.

$$Eh = E^0 + 0,059 \lg \frac{1 - \alpha_1 [Fe(III)]}{1 - \alpha_2 [Fe(II)]},$$

где α_1 , α_2 — соответственно степень закомплексованности Fe^{3+} и Fe^{2+} ; $Fe(III)$ и $Fe(II)$ — аналитические концентрации. Поскольку $\alpha_1 \neq \alpha_2$, окислительный потенциал системы изменяется и Eh -границы между соединениями Fe^{3+} и Fe^{2+} сдвигаются.

Принципы, характеризующие направление изменений Eh , следующие: если в комплексообразовании в основном участвует окисленная форма вещества, то значение $1 - \alpha [Fe(III)]$ оказывается меньше $1 - \alpha [Fe(II)]$ и, следовательно, Eh системы снижается в отрицательную сторону, т. е. окислительные свойства системы уменьшаются. Если же в комплексообразовании преобладает восстановленная форма, то $1 - \alpha [Fe(III)]$ становится более $1 - \alpha [Fe(II)]$, потенциал системы сдвигается в положительную сторону и увеличиваются ее окислительные свойства.

Катион Fe^{3+} в реальных условиях подземных вод обычно является лучшим комплексообразователем, чем Fe^{2+} , поэтому в большинстве случаев $\alpha_1 > \alpha_2$ и в итоге в присутствии природных комплексообразующих органических веществ Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$ обычно уменьшается.

Степень снижения Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$ зависит от того, насколько α_1 больше α_2 . Это соотношение, в свою очередь, зависит от степени устойчивости комплексных соединений и

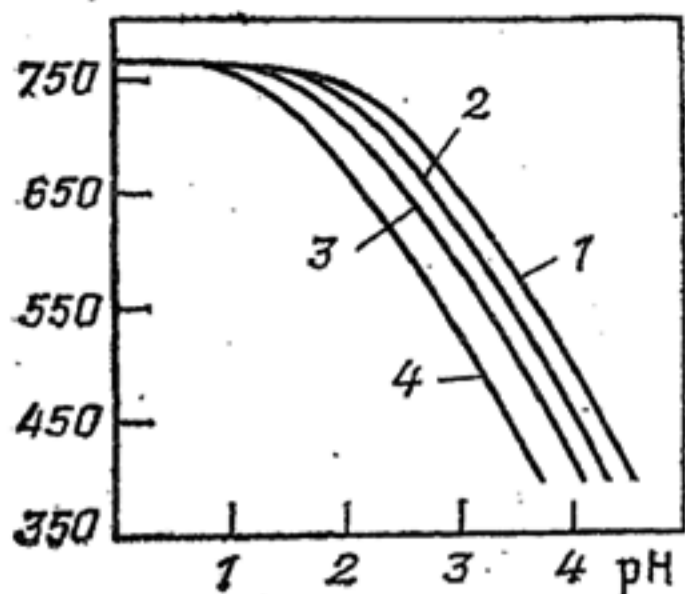
$Eh, мВ$ 

Рис. 4.5. Изменение окислительно-восстановительного потенциала системы железа в присутствии уксусной кислоты в зависимости от pH раствора (по Х. М. Якубову)

1—4 — концентрации уксусной кислоты, равные соответственно 0,1; 0,2; 0,4 и 1,0 моль/л ($C_{Fe(II)}$ и $C_{Fe(III)}$ равны $7,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

концентраций комплексообразующих агентов. Чем больше их концентрация в воде, тем (при прочих равных условиях) больше степень закомплексованности Fe^{3+} и тем меньшим становится Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$. На рис. 4.5 показано как уменьшается Eh раствора, содержащего железо и уксусную кислоту, при увеличении концентрации последней.

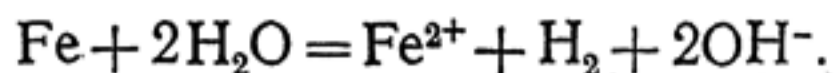
Система водорода. В подземных водах могут присутствовать атомарный и молекулярный водород. Существует последовательное образование атомарного ($H^+ + e^- = H$) и молекулярного ($H + H = H_2$) водорода. Атомарный водород является более сильным восстановителем, но он в воде неустойчив, так как образуется только в начальные моменты генерации водорода в результате химических, биохимических и микробиологических процессов. Молекулярный водород более устойчив. При P_{H_2} , равном 0,1 МПа, нижняя граница возможного для подземных вод значения Eh ограничена реакцией $H_2 = 2H^+ + 2e^-$, $Eh = E^0 - 0,059 pH$. Нормальный стандартный потенциал водорода равен нулю, и, следовательно, $Eh = -0,059 pH$. Таким образом, в нейтральной среде при pH 7 Eh водородсодержащих вод при $P_{H_2} = 0,1$ МПа равен -413 мВ.

Потенциалзадающее действие системы водорода проявляется как в естественных, так и в техногенных условиях. Основными источниками водорода для подземных вод являются водородобразующие бактерии. Водородное брожение может протекать при разложении гемицеллюлозы, сахаров, солей жирных кислот и других легкоусваиваемых продуктов, а также клетчатки. Такие органические вещества могут присутствовать и в сточных водах, загрязняющих подземные воды и поэтому система водорода действует не только в естественных условиях формирования подземных вод, но и в условиях их загрязнений такими сточными водами.

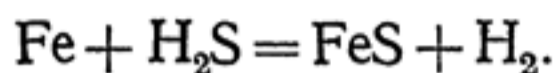
Значения Eh снижаются также при образовании H_2 в результате электрохимических взаимодействий подземных вод с железом обсадных труб. При взаимодействиях железа труб с бескислородными подземными водами происходят реакции,

сопровождающиеся выделением атомарного и молекулярного водорода; при взаимодействии с бессульфидными водами — анодная $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ и катодные $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ (кислая среда); $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда) реакции.

Если суммировать эти реакции, то взаимодействие воды с железом труб можно выразить следующим образом:



Эта реакция показывает, что такое взаимодействие сопровождается увеличением концентраций Fe^{2+} и H_2 в воде, а также увеличением ее pH. Водород образуется также при взаимодействии с железом труб сероводородных (сульфидных) вод:



В результате всех этих реакций окислительно-восстановительный потенциал подземных вод простаивающих скважин может снижаться до отрицательных значений.

Система органических веществ. Эта система активно влияет на окислительно-восстановительный потенциал подземных вод, но ее влияние часто носит косвенный характер, поскольку органические вещества оказывают воздействие на другие потенциалзадающие системы.

1. В подземных водах верхних горизонтов земной коры многие органические вещества не находятся в равновесии со средой. Такое равновесие достигается в результате биохимических окислительных преобразований этих веществ. В итоге уменьшаются концентрации кислорода в подземных водах и соответственно снижается их Eh.

2. Органические вещества изменяют соотношения между окисленными и восстановленными формами элементов в потенциалзадающих системах подземных вод, что ведет к соответственным смещениям значений Eh в этих водах.

3. Процессы преобразования органических веществ происходят при непосредственном участии микроорганизмов, которые в результате своей деятельности на основе органических субстратов потребляют и выделяют вещества, являющиеся окислителями и восстановителями.

Такая деятельность микроорганизмов является мощным потенциалзадающим фактором. При этом особое значение имеют гетеротрофные микроорганизмы, так как для их деятельности необходимо существование в среде готового субстрата органических веществ. В свою очередь среди этих организмов наиболее значительное уменьшение окислительно-восстановительного потенциала характерно для анаэробов. Обмен веществ анаэробов осуществляется таким образом, что энергия для их жизнедеятельности черпается не из окислительных процессов, как это свойственно большинству живых существ, а из про-

цессов сопряженного окисления и восстановления, когда одна часть субстрата окисляется за счет восстановления другой. Таковы все процессы брожения, в которых субстратом чаще всего являются углеводы. В результате жизнедеятельности анаэробных бактерий образуются такие продукты как CO_2 и H_2O , а также различные восстановленные соединения H_2S , H_2 и др., в итоге снижается величина E_h .

Микроорганизмы находятся в достаточно сложных биохимических взаимодействиях. Так, водород, образующийся при деятельности водородобразующих бактерий потребляется автотрофными сульфатредуцирующими бактериями, поддерживающими низкие значения E_h в среде. Наиболее значительное снижение величины окислительно-восстановительного потенциала достигается при использовании многими микроорганизмами субстрата, представленного соединениями углеводов. Предполагается, что при этом образуются вещества типа альдегидов, имеющих резко восстановительные свойства.

Совокупность всех этих явлений совместно с очень большим разнообразием органических веществ подземных вод и почв определяют значительную сложность оценки влияния органических веществ на окислительно-восстановительные процессы в подземных водах и их окислительно-восстановительные свойства. Отметим в частности следующие обстоятельства:

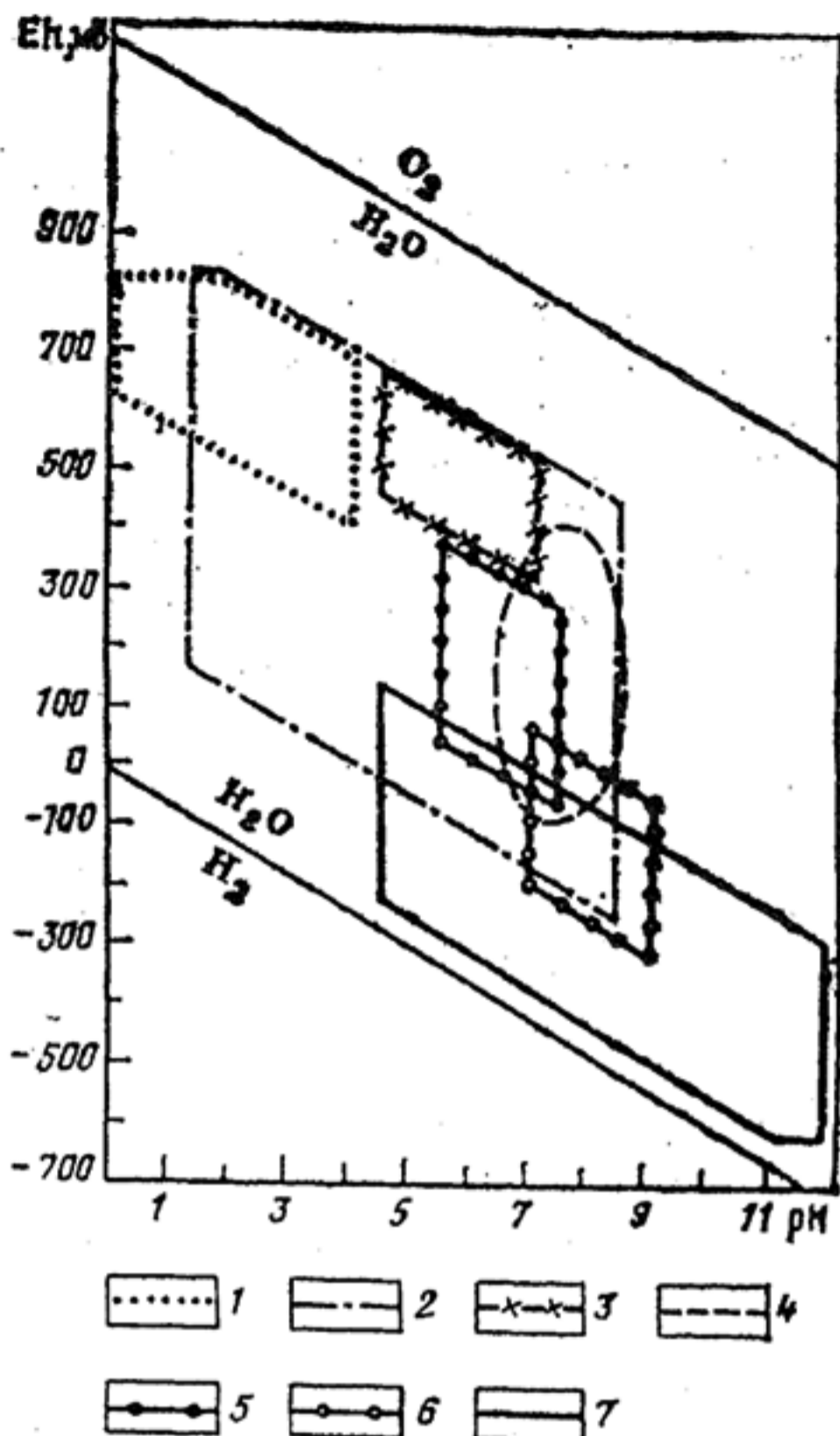
- трудность расчета значений E_h подземных вод, содержащих органические вещества. Такой расчет возможен только в тех случаях, когда известно какие потенциалзадающие системы вводятся в действие преобразованиями органических веществ, как это имеет место, например, при формировании сульфидных вод;
- отсутствие прямой зависимости между содержаниями органических веществ в подземных водах и значениями их окислительно-восстановительного потенциала;
- большое разнообразие значений E_h , устанавливающихся в присутствии органических веществ — от положительных до низких отрицательных.

В связи с этим основной путь изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод с высокими содержаниями органических веществ — пока экспериментальный.

В заключение подчеркнем, что на окислительно-восстановительный потенциал подземных вод влияют также геохимические свойства пород, с которыми взаимодействуют эти воды. Особенно большое значение в этом отношении имеют свойства органических веществ этих пород. Экспериментальные исследования А. К. Лисицина, Т. П. Поповой и др. показали, что в равновесном состоянии битуминозные вещества могут снизить E_h взаимодействующих с ними растворов до -200 мВ, угли и угленосные породы — до -300 мВ. Высокая восстанавливаю-

Рис. 4.6. Положение различных типов природных вод на Eh—pH диаграмме

1 — кислые воды районов современного магматизма; 2 — грунтовые воды в том числе зоны окисления (pH менее 4) сульфидных месторождений; 3 — дождевые воды; 4 — морские и океанические воды; 5 — углекислые подземные воды; 6 — азотные термальные воды; 7 — рассолы платформ, краевых прогибов и межгорных впадин, в том числе и структур, содержащих галогенные формации



щая способность характерна для торфов — по данным перечисленных выше авторов, они могут снизить Eh до -200 мВ. При этом следует подчеркнуть, что важная роль компонентов пород в формировании окислительно-восстановительных свойств подземных вод заключается также в том, что они вызывают к действию соответствующие потенциалзадающие системы самих подземных вод.

4.2.7. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод

По современным данным предел Eh подземных вод ограничен значениями $(+860) \div (-600)$ мВ. В общей глобальной схеме Eh подземных вод в соответствии с диаграммой, приведенной на рис. 4.6, уменьшается с ростом pH. Действительно, максимальные $(+860$ мВ) значения Eh обнаружены в кислых водах ($pH < 2$), а минимальные $(-600$ мВ) — в резкощелочных ($pH \sim 12,5$).

Различные геохимические типы подземных вод имеют разные пределы изменений окислительно-восстановительного по-

тенциала (см. рис. 4.6). Так, в кислородсодержащих водах E_h , как правило, более 200 мВ, так как минимальные содержания кислорода в водах (n мг/л) уже обеспечивают высокие положительные значения E_h . Высокие (до +600 и даже +860 мВ) значения E_h имеют кислые воды окисляющихся сульфидных месторождений. Особенно высокие (до +860 мВ при $pH < 2$) значения E_h рудничных вод формируются в присутствии железистых бактерий. Очень высокие положительные величины E_h (до +790 мВ при $pH < 2$) характерны также для кислых термальных вод районов современного магматизма.

Низкие величины E_h обнаружены в минерализованных водах, взаимодействующих с нефтяными залежами и битуминозными породами и содержащих свободный сероводород; их E_h опускается до $(-400) \div (-500)$ мВ. Но обычные значения E_h сероводородных вод составляют $(-100) \div (-350)$ мВ. Например, окислительно-восстановительный потенциал мацестинских вод изменяется от (-145) до (-330) мВ.

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

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

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

В общей схеме гидрогеохимической зональности углекислых вод $HCO_3-Ca \rightarrow HCO_3-Na \rightarrow HCO_3-Cl-Na \rightarrow Cl-HCO_3-Na$ их E_h уменьшается по мере погружения водоносных горизонтов, уменьшения скорости движения воды и увеличения в них концентраций сероводорода. В бессероводородных углекислых во-

дах Eh равен 100—200 мВ, а в сероводородсодержащих углекислых водах — уменьшается до —150 мВ. Типичны в этом отношении сероводородсодержащие углекислые воды Пятигорского месторождения. Относительно низкие значения окислительно-восстановительного потенциала имеют азотные щелочные термальные воды массивов кристаллических пород альпийской системы и зон эпиплатформенного орогенеза. По нашим данным, Eh этих вод опускается до —200 мВ. Эти воды обычно содержат восстановленные формы серы в виде свободного и растворенного H_2S и особенно гидросульфидного иона HS^- .

Контрольные вопросы

1. Что такое нейтральная кислотнo-щелочная реакция среды в подземных водах? Чем она определяется и как изменяется в зависимости от температуры подземных вод?
2. Чем определяются кислая и щелочная реакции среды? Какие ионы способствуют снижению и увеличению рН? С какими процессами связаны изменения рН среды подземных вод?
3. Почему гидролиз анионов приводит к увеличению рН подземных вод, а гидролиз катионов — к его уменьшению?
4. В чем геохимическая сущность понятий *кислая среда* и *окислительная среда*? Как влияет рН среды на процессы окисления и восстановления?
5. Может ли существовать нейтральная окислительно-восстановительная среда?
6. В чем сущность понятия Eh? Почему не E, а Eh?
7. По каким косвенным признакам можно судить об окислительно-восстановительном состоянии подземных вод, об их Eh?
8. Системы каких переменновалентных элементов могут быть потенциалзадающими для подземных вод?
9. В чем сущность влияния микробиологических процессов на окислительно-восстановительный потенциал подземных вод?
10. Как влияет комплексообразование переменновалентных элементов на окислительно-восстановительное состояние подземных вод и Eh—рН границы между миграционными формами этих элементов?
11. Каковы вероятные пределы окислительно-восстановительных состояний подземных вод?
12. Как рассчитывают и измеряют Eh?
13. Какие гидрогеохимические выводы можно сделать при построении и анализе диаграмм Eh—рН?
14. Охарактеризуйте потенциалзадающие системы подземных вод.

Глава 5

МАССОПЕРЕНОС В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В главе 2 было показано, что в отдельных частях гомогенных и гетерогенных гидрогеохимических систем возникают частичные и локальные равновесия. Но крупные реальные гидрогеохимические системы, особенно гетерогенные, состоящие из отдельных частных систем, в своей макросовокупности равновесными быть уже не могут. Причина в том, что по каким-то определенным частным системам они обязательно окажутся от-

крытыми и эта открытость систем к внешним условиям и внешним источникам вещества будет иметь своим следствием необратимость протекающих в них процессов. Из результатов термодинамического изучения таких открытых гидрогеохимических систем, выполненных в физике и химии И. Пригожиным, а в геохимии С. И. Смирновым, Е. В. Добровольским и др., следует, что в них устанавливаются так называемые *стационарные* (или квазистационарные)* *неравновесные состояния*, возникновение которых связано с поддержанием в открытой системе постоянных градиентов по концентрациям, температурам и давлениям. Применительно к открытым системам *стационарным* называют такое состояние, при котором параметры системы (градиенты концентраций, температур и давлений) являются постоянными — они не изменяются во времени и поддерживаются благодаря определенным процессам в окружающей среде. Типичные примеры таких стационарных неравновесных состояний наблюдаются при формировании подземных вод в почвенных горизонтах или углекислых вод в гидрогеологических структурах альпийской зоны складчатости. В обоих случаях поступающая в подземные воды углекислота (в первом случае биохимического происхождения, а во втором — глубинного — эндогенного или термометаморфического) вызывает протекание необратимого процесса растворения карбонатных пород типа: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. Если бы мы имели дело с закрытой системой, в которой имелось бы только определенное (строго ограниченное) количество CO_2 и из которой продукты реакции не отводились бы, то скорости реакций вправо и влево скоро сравнялись бы и в системе возникло бы равновесное состояние. Но в нашей открытой системе этого произойти не может, поскольку расход CO_2 в этой реакции компенсируется ее поступлением из биохимических и глубинных источников. Это определяет существование в нашей открытой системе постоянного градиента по CO_2 и указанная реакция продолжает осуществляться в правую сторону. В реальных гидрогеологических системах протеканию таких реакций и предохранению их от равновесных состояний способствует еще и движение подземных вод, ведущее к отводу продуктов реакции от ее поверхности. Благодаря этому химические процессы в открытых системах, имеющих постоянный градиент концентраций, хотя и могут быть направлены в сторону равновесия, но его не достигают.

В данном случае при характеристике стационарных неравновесных состояний мы рассмотрели только один пример про-

* Приставка «квази» здесь имеет смысл, равноценный понятию «как бы», «как будто». Употребляя эту приставку, мы считаем состояние системы как бы стационарным или как будто стационарным.

текания химической реакции, определяющей растворение карбонатных пород. На самом деле в открытых неравновесных гидрогеохимических системах происходит не только растворение, но и многие другие процессы — например, кристаллизация, ионный обмен и др. Действие всех этих процессов в открытых неравновесных системах определяет направленное перемещение вещества, называемое *массопереносом*. Для наших задач понятие «массоперенос» тождественно понятию «массообмен». При рассмотрении массопереноса в гидрогеохимических системах в настоящее время используют следующую терминологию. Если перенос массы происходит в пределах только одной фазы гетерогенной системы, например, водной, то его называют *массоотдачей*. Более сложную совокупность явлений, состоящих из переноса массы в пределах одной фазы; переноса через поверхность раздела фаз и переноса в пределах другой фазы принято называть *массопередачей*. Из этих определений следует, что процесс массопередачи включает процессы массоотдачи в пределах каждой из взаимодействующих фаз и кроме этого процесс переноса вещества через поверхность раздела фаз.

Как совокупность геохимических явлений, происходящих при движении подземных вод, массоперенос может быть изучен и познан на основе положений и методов физико-химической гидродинамики и кинетики, изучающих взаимовлияния движения жидкостей и физико-химических процессов, а также скорость, механизм и время протекания этих процессов.

Уже в 60-е годы стало ясно, что количественное познание процессов формирования химического состава подземных вод вне теории массопереноса невозможно и поэтому с этого времени началось активное приложение теории и методов физико-химической гидродинамики и кинетики к решению частных и общих задач гидрогеохимии. Такое приложение связано с именами Н. Н. Веригина, В. М. Шестакова, Л. Лукнера, Г. Хелгесона, С. И. Смирнова, Е. В. Добровольского, В. И. Лялько и др.

5.1. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КАК ДВИЖУЩАЯ СИЛА ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Химический состав подземных вод формируется вследствие комплекса химических процессов, стремящихся привести его в равновесие со средой. Общей причиной протекания этих процессов является существование градиентов концентраций, температур и давлений как в собственно водной системе, так и в сложной гетерогенной системе «вода — порода — газ». Вследствие существования в макросистемах земной коры таких градиентов формируются концентрационные, температурные,

барические, гравитационные и другие поля. Для решения вопросов формирования химического состава подземных вод решающее значение имеют концентрационные поля, а температурные, барические и другие по отношению к концентрационным полям имеют подчиненное действие, т. е. это факторы второго порядка.

В соответствии с положениями физико-химической гидродинамики роль силы в формировании таких полей выполняет градиент химического потенциала. Понятие химического потенциала было введено в науку американским ученым Дж. Гиббсом в 1875 г.

Для нас важно, что *химический потенциал* — это функция, которая определяет направление и предел самопроизвольного процесса и процесса перехода компонента из одной фазы в другую при их взаимодействиях. Подобно тому как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при переносе массы. По мере протекания химического процесса химический потенциал выравнивается и в момент наступления равновесия он становится одинаковым во всех сосуществующих фазах. Это означает, что, если две фазы системы находятся в отношении какого-либо компонента в состоянии равновесия, то его химические потенциалы в этих фазах одинаковы, градиент химического потенциала в системе отсутствует и массоперенос не происходит. Таким образом, если гидрогеохимическая система находится в состоянии равновесия, то несмотря на существование в ней обмена, массоперенос отсутствует.

Для систем при $T, P = \text{const}$ химический потенциал выражается через свободную энергию G , отнесенную к числу молей вещества. Для чистого вещества он равен $\mu = G_{\text{общ}}/n$ (где $G_{\text{общ}}$ — свободная энергия; n — число молей вещества).

В смеси веществ, содержащих $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ и т. д. молей различных компонентов, химический потенциал вещества уже равен производной

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

Это выражение означает, что химический потенциал — это приращение свободной энергии данной фазы при введении в нее дополнительного количества молей i -го компонента при постоянных температуре и давлении, а также постоянных количествах каждого из остальных компонентов, содержащихся в этой фазе. При этом соответственно [17]

$$G_{\text{общ}} = \sum \mu_i n_i \quad \text{и} \quad (dG_{\text{общ}})_{T, P} = \sum \mu_i dn_i,$$

где $\sum \mu_i dn_i$ — сумма произведений химического потенциала μ_i компонентов на изменение числа их молей. Эта величина опре-

деляет изменение свободной энергии, связанное с изменением количественного содержания компонентов.

Известно (см. гл. 2), что термодинамическим условием возможности самопроизвольного течения процесса в прямом направлении для любого гомогенного или гетерогенного химического процесса является выполнение неравенства $\Delta G < 0$; применительно к химическому потенциалу это означает, что $\sum \mu_i dn_i < 0$. Соответственно условием равновесия является равенство $\sum \mu_i dn_i = 0$.

Понятие химического потенциала означает, что в гетерогенных системах переход данного компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, в которой химический потенциал этого компонента больше, в ту фазу, в которой химический потенциал компонента меньше. Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала компонента в первой фазе и его увеличением во второй. В результате разность между химическими потенциалами данного компонента в этих двух фазах уменьшается и при достижении равновесия химический потенциал этого компонента становится одинаковым в обеих фазах. Массоперенос на этом заканчивается.

Важно знать, что непосредственно химический потенциал в гидрогеохимических системах измерить нельзя и поэтому для нас он имеет скорее методологическое значение. Но, исходя из изложенного, о существовании градиента химического потенциала компонента в частной гидрогеохимической системе можно судить на основании расчета ΔG . Критерием существования градиента химического потенциала в гидрогеохимической системе и протекания в ней самопроизвольного процесса (например, перехода компонента из твердой фазы в жидкую фазу) является выполнение неравенства $\Delta G < 0$.

5.2. ВИДЫ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

5.2.1. Молекулярная диффузия

Молекулярная диффузия — это самопроизвольный процесс переноса вещества, приводящий к установлению однородного равновесного распределения концентраций веществ в результате беспорядочного теплового движения молекул, атомов, ионов, коллоидных частиц в газах, растворах или твердых соединениях. Это универсальный самопроизвольный процесс, протекающий как в индивидуальном веществе, так и в смеси веществ независимо от их агрегатных состояний. Посредством молекулярной диффузии любая однофазная (гомогенная) система стремится выравнять концентрации веществ в любой точке системы и перейти в состояние термодинамического равновесия.

После установления в системе однородного распределения частиц процессы молекулярной диффузии прекращаются, но беспорядочное тепловое диффузионное движение частиц продолжается. Такое безградиентное движение частиц в однокомпонентной системе называется *самодиффузией*. Макроскопически оно не проявляется и поэтому не относится к явлениям переноса.

Если имеется система из двух или более фаз, причем концентрации рассматриваемого компонента в разных точках фаз неодинаковы, то возникают направленные диффузионные токи, стремящиеся выравнять концентрации. Такая система стремится посредством диффузии перейти в состояние термодинамического равновесия, характеризующегося равенством концентраций (активностей) каждого из компонентов в любой точке каждой фазы системы. При этом в таких гетерогенных системах, например, в системе «вода — порода», диффузия может происходить как из объема раствора к поверхности твердого вещества (или наоборот) — это так называемая *внешняя диффузия*, так и в объеме твердого вещества — так называемая *внутренняя диффузия*.

Диффузия в твердых телах связана с механизмом образования вакансий и дислоцированных атомов. В результате тепловой подвижности (колебаний около положения равновесия) атомов, ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, некоторые из них, обладающие в данный момент избыточной энергией, могут покинуть свое положение равновесия и переместиться в соседние междоузлия. Ранее занимаемые ими места в решетке окажутся вакантными, кроме того, образуется соответствующее число дислоцированных атомов, т. е. атомов, расположенных в междоузлиях. Каждой данной температуре соответствует определенное равновесное число вакансий, тем большее, чем выше температура. Наличие пустых мест в кристаллической решетке реального кристалла обеспечивает возможность процесса диффузии в твердых телах. Движущей силой диффузии в любой фазе при одинаковой температуре во всей системе является разность концентраций. Принципиально молекулярная диффузия описывается первым законом Фика:

$$J_M = - D_M \frac{dC}{dx} S dt,$$

где J_M — диффузионный поток (масса переместившегося вещества); S — площадь сечения; dt — время; dC/dx — градиент концентрации (изменение концентрации вещества на единицу длины); D_M — коэффициент молекулярной диффузии. Более простое выражение для первого закона Фика получим, если обратимся к удельному диффузионному потоку j_M , который пред-

Таблица 5.1. Коэффициенты молекулярной диффузии веществ в воде (по С. И. Смирнову)

Соли одно- валентных элементов	$t, ^\circ\text{C}$	$D_m, 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$	Соли двух- валентных элементов	$t, ^\circ\text{C}$	$D_m, 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$
NaCl	18,5	1,25	MgSO ₄	15,5	0,461
KCl	18,5	1,348	ZnSO ₄	19,5	0,36
LiCl	14,0	1,02	CuSO ₄	17,0	0,45
KNO ₃	18,0	1,25	CaCl ₂	10,0	0,787
KBr	10	1,13			

ставляет собой поток вещества через единицу поверхности в единицу времени. Он равен

$$\vec{j}_m = -D_m \text{ grad } C.$$

Коэффициент молекулярной диффузии определяет количество вещества, продиффундировавшего через 1 см² поверхности за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициент диффузии в абсолютной системе единиц измеряется в квадратных сантиметрах на секунду и является константой, характеризующей природу вещества и не зависящей от времени и глубины проникновения вещества. Знак минус перед коэффициентом диффузии означает, что вещество переносится в направлении уменьшения концентраций.

Значения коэффициента молекулярной диффузии зависят от фазового состояния и природы диффузионной среды, природы и концентраций диффундирующего вещества и других присутствующих в системе веществ, температуры и давления. Экспериментально установлено, что в свободных растворах коэффициенты диффузии солей одновалентных элементов имеют величину $n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, где n изменяется в нормальных условиях от 1 до 2 и немного выше (табл. 5.1). Коэффициенты диффузии солей двухвалентных элементов меньше, в этом случае n , как правило, менее единицы.

В насыщенных водой пористых средах коэффициенты диффузии солей имеют величину $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, где n изменяется от 1 до 8. В пористых средах диффузионная миграция солей происходит через водную фазу таких сред и несколько медленнее, чем в свободных растворах. Уменьшение величины коэффициентов молекулярной диффузии в пористых средах является следствием: а) сокращения под влиянием непроводящего скелета площади поперечных сечений, через которые происходит диффузия (т. е. влияет эффективная пористость); б) снижения градиентов концентрации вследствие извилистости диффузионных путей; в) увеличения вязкости воды в капиллярных

пустотах под влиянием поверхностных сил (эффект пограничного слоя).

Коэффициент молекулярной диффузии зависит от температуры. Установлено, что при повышении температуры на 100°C коэффициент диффузии в водных растворах может увеличиваться в несколько раз.

Обычно движущей силой молекулярной диффузии является градиент концентраций. Однако направленная диффузия может наблюдаться и в телах, в которых градиентов концентраций нет, но они подвергаются действию внешних полей, генерирующих в них градиенты температуры, давления или электрического потенциала. Под влиянием этих градиентов в телах могут возникать направленные диффузионные потоки частиц, которые называются в зависимости от характера обуславливающих их полей соответственно *термодиффузией*, *бародиффузией* и *электродиффузией*.

5.2.2. Осмос

Осмос — это самопроизвольный направленный поток растворителя через полупроницаемую пористую перегородку. Движущей силой осмоса является градиент концентраций растворителя (в нашем случае H_2O) в системе растворов, разделенных такой перегородкой. Проявления осмоса как геохимического явления связано с изменением активности воды в растворах в зависимости от их химического состава и минерализации. Чем больше концентрация веществ в растворе, тем большее число молекул воды оказывается связанным явлениями гидратации и тем меньше ее активность в этом растворе. В разделе 2.2.3 показано, что с ростом минерализации раствора активность воды уменьшается от 1 (в дистиллированной воде) до 0,3 (в рассоле максимальной минерализации). Поэтому, если растворы с разной концентрацией веществ разделены пористой перегородкой, проницаемой для молекул H_2O , но непроницаемой для частиц растворенных веществ, то в отношении активности воды эти растворы не находятся в равновесии — возникает градиент концентраций. Наличие такого градиента концентраций растворителя определяет стремление общей системы растворов к термодинамическому равновесию, которое реализуется потоком молекул растворителя через перегородку по направлению от менее концентрированного раствора к более концентрированному. Таким образом, термодинамически наличие осмоса связано с понижением потенциала растворителя в растворе под действием растворенного вещества. Осмотический поток направлен навстречу диффузии ионов и в общей совокупности явлений ведет к выравниванию концентраций веществ в растворах, разделенных пористыми пере-

городками. При этом, чем больше разность концентраций веществ в растворах, тем более проявляется эффект осмоса. Движение молекул воды от менее концентрированных растворов к более концентрированным создает в последних избыток гидростатического давления, которое, исходя из физической природы явлений, называется *осмотическим*. В соответствии с определением В. А. Киреева [17], осмотическое давление равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой. Иными словами, это величина внешнего гидростатического давления, которое нужно наложить на раствор, чтобы предупредить поступление в него растворителя через полупроницаемую перегородку.

Таким давлением обеспечивается термодинамическое равновесие в системе растворов, разделенных перегородкой. По величине оно может быть значительным. Так, С. И. Смирнов показал, что на границе ячеек с морской и дистиллированной водой осмотическое давление при температуре 25°C должно быть равно 2,4 МПа.

В физической химии существуют уравнения, которые позволяют вычислять величину осмотического давления. Так, в разбавленных растворах это давление прямо пропорционально концентрации растворенного вещества C и температуре T , т.е. $\pi = \varepsilon CT$. Коэффициент пропорциональности ε в этом уравнении является универсальной постоянной, которая численно равна газовой постоянной R . Таким образом, зависимость осмотического давления от концентрации и температуры может быть представлена уравнением $\pi = CRT$ [17].

В идеальных и предельно разбавленных растворах осмотическое давление не зависит от природы растворенных веществ, а определяется только общим числом ионов и ассоциатов в единице объема раствора. Для более концентрированных растворов электролитов природа растворенного вещества уже влияет на величину осмотического давления. Чем больше оказывается способность электролита к диссоциации, тем большее число молекул воды будет связано частицами растворенного вещества и тем больше будет свойство раствора испытывать осмотическое давление со стороны менее концентрированного раствора. При этом степень отклонения от свойств идеального раствора зависит от концентрации веществ и коэффициентов активности частиц растворенных веществ и растворителя.

До сих пор речь шла о нормальном осмосе. Но существуют явления обратного осмоса. Если взять полупроницаемую перегородку (например, органическую или глинистую) и продавливать через нее раствор электролита, то при достаточной величине давления молекулы растворителя (воды) будут прохо-

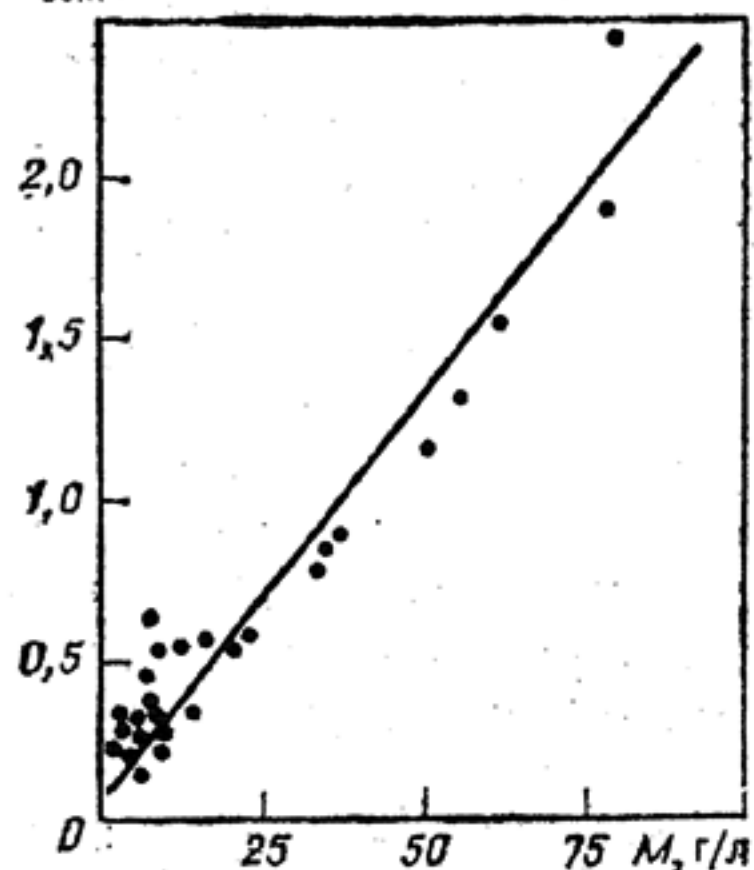


Рис. 5.1. Зависимость между минерализацией и осмотическим давлением почвенного раствора (по В. А. Ковде)

дить через перегородку, а молекулы растворенного вещества будут ею задерживаться, подвергаясь концентрированию. Это явление называется *обратным осмосом*. Как показано С. И. Смирновым, явление обратного осмоса в гидрогеохимических системах может иметь значение только в тех случаях, когда в системе двух геохимических типов подземных вод, разделенных формаций глинистых пород, гидростатическое давление превышает осмотическое. В рассмотренном нами случае сочетание ячеек с морской и дистиллированной водой для увеличения солености морской воды за счет удаления H_2O необходимо подвергнуть ее внешнему избыточному давлению, равному более 2,4 МПа, еще более возрастающему по мере увеличения солености осмотически концентрируемой морской воды.

Осмоз относится к числу мембранных эффектов, он может иметь геохимическое значение в тех случаях, когда подземные воды различных минерализации и химического состава разделены перегородкой мелкодисперсных пород. Такие ситуации являются частыми в гидрогеохимических системах. Например, измерение осмотического давления почвенных подземных вод показало, что с ростом их минерализации, происходящем при засолении почв в аридной зоне, осмотическое давление увеличивается до 2,5 МПа (рис. 5.1). Осмосом может также наводиться аномальное пластовое давление в гидрогеологических структурах, содержащих мелкодисперсные глинистые породы.

5.2.3. Конвекция и конвективная диффузия

Конвективный перенос применительно к подземным водам хорошо изучен в том направлении гидрогеологии, которое называют гидрогеодинамикой и подробно рассмотрен в работах

В. М. Шестакова, Л. Лукнера, В. А. Мироненко. В. А. Мироненко [28] определяет конвективный массоперенос как механический (гидравлический) перенос фильтрационным потоком (статистическим усредненным) без отделения от него. При этом считается, что вещество перемещается со средней действительной скоростью v_g , связанной со скоростью фильтрации v соотношением $v_g = v/n$ (где n — активная пористость), или несколько более сложным выражением, являющимся следствием закона Дарси

$$v_g = \frac{v}{n} = \frac{k_\phi H_r}{n},$$

где k_ϕ — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом фильтрации; H_r — градиент фильтрации (градиент напора).

Так как скорости перемещения вещества фильтрующимся потоком усредняются согласно формуле $v_g = (kH_r)/n$, то в таком представлении конвективный перенос должен характеризоваться резкой границей раздела между вытесняющей и вытесняемой жидкостью, т. е. перемешивания нет и говорят о поршневом вытеснении одной жидкостью другую.

Модель поршневого вытеснения широко используется в гидрогеодинамике при решении различных задач, связанных с изменением качества подземных вод под влиянием поступления в них загрязняющих веществ, морских вод и т. д.

При конвективном переносе транспортируемое количество компонента пропорционально его концентрации и скорости движения среды, т. е. $j_k = Cv$ (где j_k — конвективный поток; C — концентрация (или активность) вещества; v — скорость потока).

На самом деле в реальных гидрогеологических (гидрогеохимических) условиях конвективный перенос сопровождается молекулярно-диффузионными процессами и в таком случае совокупность обоих видов переноса (молекулярно-диффузионного и конвективного) описывается понятием конвективной (или фильтрационной) диффузии. Процесс конвективной диффузии обуславливается наложением молекулярной диффузии на гидравлическое (конвективное) перемещение раствора.

Суммарный удельный поток вещества при конвективной диффузии имеет вид

$$j = Cv - D_m \text{grad } C,$$

где Cv — конвективный поток; $D_m \text{grad } C$ — молекулярно-диффузионный поток. Следовательно, суммарный поток складывается из конвективного переноса со средней скоростью фильтрации v и диффузионного переноса с коэффициентом диффузии D_m . Это уравнение справедливо для изотермических усло-

вий и не учитывает действия внешних силовых полей (гравитационного и др.). При этом предполагается, что коэффициент диффузии от концентрации не зависит. Это уравнение не учитывает также изменений концентраций вещества, связанных с протеканием химических реакций при массопереносе. При изучении процесса конвективной диффузии в гидрогеохимии используют коэффициент конвективной диффузии D_k , являющийся в сущности эффективным коэффициентом диффузии, учитывающим оба возможных механизма рассеяния вещества (молекулярно-диффузионный и конвективный) и потому зависящим от коэффициента молекулярной диффузии D_m и скорости фильтрации жидкости. Величина коэффициента продольной конвективной диффузии D_{k_l} изменяется в широких пределах — от $n \cdot 10^{-5}$ до n см²/с. Основной причиной широкого варьирования коэффициента продольной конвективной диффузии является изменение скорости фильтрации жидкости. Если $u=0$, то $D_{k_l} = D_m$. С ростом скорости фильтрации D_{k_l} увеличивается. Максимальные значения D_{k_l} (n см²/с) наблюдаются при значительных скоростях фильтрации. Характер связи между значениями коэффициента продольной конвективной диффузии и скоростью фильтрации жидкости показан на рис. 5.2.

Диффузия химического вещества, присутствующего в движущемся растворе, является процессом, ведущим к выравниванию концентраций. Поэтому при конвективно-диффузионном переносе вещества наблюдается «размытие» границы между вытесняемой и вытесняющей жидкостями.

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

$$Pe = \frac{vl}{D_{k_l}},$$

где v — скорость движения потока, см/с; l — расстояние, на котором происходит изменение концентраций, см.; D_{k_l} — коэффициент диффузии, см²/с.

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

Используемый в гидрогеохимии коэффициент продольной конвективной диффузии в своей сущности характеризует явление, которое в гидрогеодинамике называют *гидродинамической дисперсией*. Механизм этого процесса связан с неоднородным распределением внутрипоровых скоростей при фильтрации

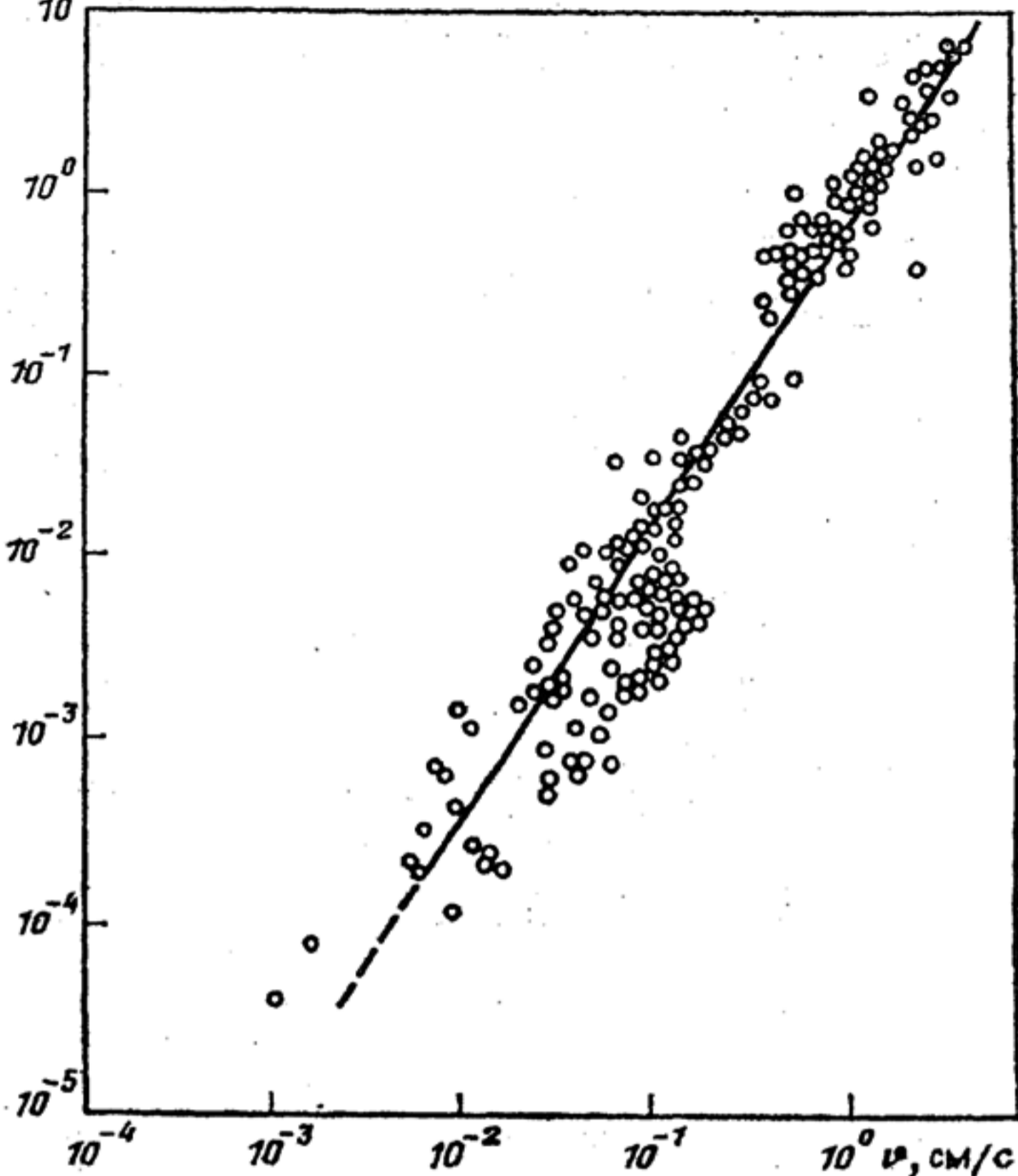
$D_L, \text{cm}^2/\text{c}$ 

Рис. 5.2. Зависимость коэффициента продольной диффузии D_{K_1} от истинной скорости фильтрации v (по С. И. Смирнову). Точки — экспериментальные данные; прямая — линия регрессии вод $\log D_{K_1}$ по $\log v$

жидкостей (продольная гидродисперсия), а также со случайными перемещениями частиц жидкости в направлениях, ортогональных вектору средней скорости фильтрации (поперечная гидродисперсия). Для нас важно, что в математических моделях гидродисперсия описывается подобно молекулярной диффузии на основе градиентного закона Фика, а аналогия в характере действия этих двух процессов, позволила объединить их в обобщенном коэффициенте гидродисперсии. В случае одномерного фильтрационного потока с продольной гидродисперсией

$$D_D = D_M + \eta v,$$

где D_D — коэффициент продольной гидродисперсии; η — эмпирический коэффициент, отражающий геометрию неупорядоченно-

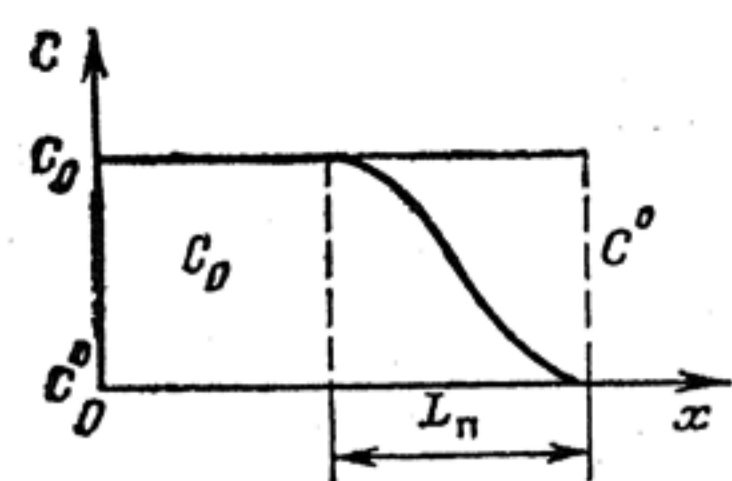


Рис. 5.3. Характерный график пространственного изменения концентраций консервативного компонента в движущемся потоке жидкости при наличии диффузии или гидродисперсии [28]

го порового или трещинного пространства горных пород [28]; v — скорость фильтрации. Численно $D_{к/г} = D_r$ и по своему существу это параметры-синонимы, характеризующие одно и то же явление рассеяния вещества в движущемся потоке жидкости. Если рассматривать движение консервативного химического вещества (т. е. вещества геохимически не взаимодействующего с веществом подземной воды и вмещающей породы), то общая картина его распределения в движущемся потоке жидкости выглядит следующим образом (рис. 5.3). Внешним проявлением диффузии является размыв границы между вытесняемой и вытесняющей жидкостями, образование вблизи фронта вытеснения переходной зоны L_n , в пределах которой концентрации вещества постепенно изменяются от C_0 до C^0 [28].

5.2.4. Кинетика процессов массопереноса

Кинетика геохимических процессов изучается на основе законов и методов химической кинетики — раздела физической химии, изучающего скорости химических реакций. Кинетика процессов формирования химического состава подземных вод стала активно изучаться с начала 70-х годов, когда стало ясно, что без кинетических знаний невозможно прогнозирование гидрогеохимических явлений. Ее становлению в геохимии и гидрогеохимии способствовали работы многих советских и зарубежных ученых — С. И. Смирнова, В. С. Голубева, Е. В. Добровольского, Г. Хельгесона.

Процессы формирования химического состава подземных вод являются гетерогенными, так как в их основе обычно лежат межфазовые взаимодействия в системе «подземная вода — порода». Все эти процессы (растворение, выщелачивание, кристаллизация, ионный обмен, метасоматические реакции) имеют, по описанию В. С. Голубева и А. А. Гарибянца, общие кинетические особенности.

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

зовавшегося в результате взаимодействия вещества в объеме раствора. Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростью отдельных его стадий. Для процессов, идущих в несколько последовательных стадий, суммарная скорость будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, которую в этом случае называют *лимитирующей* или *определяющей*. Такой лимитирующей скоростью может быть скорость химической реакции, протекающей на границе раздела фаз (вторая стадия массообмена) или скорость диффузионного переноса вещества на первой и третьей стадиях. Если скорость химической реакции меньше скорости диффузии, то считается, что процесс лежит (протекает) в кинетической области, скорость процесса в этом случае описывается уравнением скорости химической реакции, происходящей на границе фаз. Если скорость диффузионного переноса меньше скорости химической реакции (наиболее частый случай), то считают, что процесс лежит в диффузионной области. Если скорости диффузии и химической реакции близки, то процесс лежит в переходной смешанной диффузионно-химической области.

Диффузия и химическая реакция представляют собой процессы, активируемые температурой. При изменении последней на 10°C скорость диффузии в газах и растворах изменяется приблизительно в 1,2 раза, а скорость химических реакций в два-четыре раза. Поэтому один и тот же процесс при низких температурах может определяться скоростью химических реакций, а при высоких — скоростью диффузионного процесса. Так, для флюорита при $0,5\text{—}13,5^{\circ}\text{C}$ механизм процесса растворения определяется химической реакцией, а при температуре $23\text{—}100^{\circ}\text{C}$ — внешней диффузией. В свою очередь среди процессов, лежащих в диффузионной области, различают процессы, идущие по внешне- и внутридиффузионной кинетике. В первом случае массообмен лимитируется диффузионными процессами переноса вещества к поверхности взаимодействия и его отвода от этой поверхности. Известно большое число минералов, процесс растворения которых протекает во внешнедиффузионной области. Так, в состоянии далеко от насыщения, т. е. при высоких градиентах концентраций в гетерогенной системе, внешнедиффузионный механизм определяет растворение гипса, тенардита, галита, сильвина, кальцита (при $\text{pH} \leq 4$).

В то же время многие ионообменные процессы в мелкодисперсных породах идут по механизму внутридиффузионной кинетики. По внутридиффузионному механизму могут происходить также массопереносные процессы, происходящие при участии доломитов, ангидритов, если их проницаемость не превышает $10^{-8} \div 10^{-7}$ мкм². Вообще внутридиффузионный механизм гетерогенных взаимодействий более проявляется при уменьшении проницаемости пород и при минимальной скорости рас-

твора, когда эта скорость становится пренебрежимо малой по сравнению со скоростью молекулярного массопереноса [37].

При характеристике процессов массоотдачи, протекающих во внешнедиффузионной области, используют следующее обобщенное уравнение, являющееся следствием градиентного закона Фика

$$Q = \beta (C_s - C_0),$$

где Q — удельный поток вещества через единицу поверхности слоя раствора, непосредственно прилегающего к твердой фазе, за единицу времени; $C_s - C_0$ — разность концентраций вещества в приповерхностном слое раствора и в его объеме; β — коэффициент массоотдачи, показывающий какое количество вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро потока (или в обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе $C_s - C_0$, равной единице.

Из этого уравнения следует, что при внешнедиффузионном механизме массоотдача в гетерогенной системе пропорциональна движущей силе, равной разности концентраций вещества в ядре и на границе фазы или (в случае обратного направления переноса) — разности концентраций на границе и в ядре фазы.

При характеристике (анализе) процессов массопередачи, когда имеются межфазовые взаимодействия, используют подобное уравнение, но вводят в него коэффициент массопередачи ρ . А. Г. Касаткиным установлено, что этот коэффициент показывает какое количество вещества переходит из фазы в фазу за единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе массопередачи, равной единице. В этом случае в выражении $C_s - C_0$ за C_s принимают концентрацию насыщенного раствора, равновесного по изучаемым компонентам с данной твердой фазой. Отсюда следует, что движущая сила межфазового гетерогенного геохимического процесса определяется разностью между рабочей (реальной в данном растворе) и равновесной концентрацией, отражающей меру отклонения системы от состояния химического равновесия.

Важно знать, что используемый в приведенных уравнениях коэффициент не физическая константа, а кинетическая характеристика, обобщающая суммарный эффект конвективного и молекулярно-диффузионного массопереноса, а также гомогенных и гетерогенных взаимодействий. Она изменяется как от внутренних свойств веществ, так и от внешних условий протекания процесса (от гидродинамических и гидрогеохимических ситуаций, температуры и пр.). Эта эффективная эмпирическая величина зависит от многих переменных, что затрудняет ее расчет и поэтому в основном она определяется экспериментально.

Значительное число гетерогенных процессов массопереноса идет по механизму химической реакции, т. е. лежит в кинетической области. Р. Бернер (1978 г.) установил, что с уменьшением растворимости вещества увеличивается вероятность того, что скорость его растворения будет контролироваться скоростью химической реакции на поверхности. Если гетерогенный процесс идет по механизму химической кинетики, то массоперенос зависит уже не от градиента концентраций в системе, а от концентраций в ней веществ. В этом случае массоперенос зависит от скорости реакции, выражаемой как $W = kC_1C_2C_3 \dots C_i$ или $W = k \prod_i C_i^{\nu_i}$ где C_1, C_2, \dots, C_i концентрации (или активности) веществ; k — константа скорости, зависящая от температуры, давления, природы реагирующих веществ, но не зависящая от их концентраций; ν_i — показатель, характеризующий порядок реакции по веществу i .

Последнее означает, что для расчета кинетики массопереноса, происходящего по механизму химической реакции, необходимо знать порядок реакции или «ее молекулярность». Из химической кинетики следует, что молекулярность реакции соответствует общему числу молекул реагирующих веществ, участвующих одновременно в элементарном акте реакции. Она равна сумме стехиометрических коэффициентов уравнения реакции, выраженных целыми числами. Так, уравнение скорости образования кальцита $W_{CaCO_3} = k_1 a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$ является уравнением второго порядка, а уравнение скорости образования флюорита $W_{CaF_2} = k_2 a_{Ca^{2+}} \cdot a^2_F$ — третьего.

В приведенных уравнениях были использованы удельные кинетические характеристики — коэффициенты массоотдачи β и массопередачи ρ . В зависимости от лимитирующих элементарных стадий процесса массопереноса эти характеристики по-разному зависят от скорости фильтрации растворов. Если лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности твердой фазы, то кинетическая характеристика не зависит от скорости фильтрации воды. Процессы, протекающие по внутридиффузионному кинетическому механизму, также мало связаны с этой скоростью. Максимальный эффект скорости фильтрации растворов наблюдается при внешнедиффузионном механизме гетерогенного процесса.

Влияние движения воды на массоперенос в данном случае следует из учения Нернста о влиянии так называемого диффузионного слоя на гетерогенные взаимодействия. *Диффузионный слой* — это область наиболее быстрого изменения концентраций растворенного вещества, прилегающая к поверхности твердой фазы, находящейся в потоке жидкости. За толщину диффузионного слоя принимается расстояние, на котором концентрация раствора изменяется от C_s до C_0 . По экспериментальным

данным при взаимодействии в системе «вода — растворимое вещество» коэффициент массоотдачи прямо пропорционален коэффициенту диффузии конкретного вещества в жидкой фазе D_m и обратно пропорционален толщине диффузионного пограничного слоя τ , т. е. $\beta = D_m/\tau$.

Установлено, что величина τ варьирует в пределах от 10^{-2} до 10^{-4} см и уменьшается с увеличением скорости потока. Это означает, что при внешнедиффузионном кинетическом механизме массопереноса коэффициент массоотдачи возрастает при увеличении скорости движения раствора.

Мы рассмотрели простейшие уравнения массопереноса, наиболее часто учитываемые и используемые в гидрогеологии и гидрогеохимии. Кинетика гомогенных и гетерогенных геохимических взаимодействий, которые происходят при движении подземных вод в этих уравнениях пока или не учитывается, или учитывается в очень малой степени. Действительно, в приведенных нами суммарных уравнениях массопереноса кинетические параметры, которые бы учитывали такие геохимические взаимодействия, отсутствуют. Между тем большинство химических компонентов, присутствующих в подземных водах, в таких геохимических взаимодействиях активно участвуют и поэтому их распределения в потоке движущейся жидкости (т. е. в водном растворе) уже не всегда будут соответствовать схеме, представленной на рис. 5.3.

Поэтому в реальных природных ситуациях, когда мы имеем дело с активными в геохимическом отношении веществами, участвующими в гомогенных и гетерогенных взаимодействиях, суммарное выражение массопереноса дополняется компонентом, характеризующим изменение концентраций вещества в водной фазе, вследствие процессов массообмена между твердой и водной фазами, а также в результате химических реакций в самой водной фазе. В этом случае суммарное уравнение удельного потока при массопереносе приобретает вид $j = C\vec{v} - D_m \text{ grad } C + \theta$.

Вид компонента θ в этом уравнении может изменяться в зависимости от химической сущности кинетического механизма происходящих процессов. Так, если гетерогенный процесс геохимических взаимодействий лимитируется скоростью внешнедиффузионной стадии процесса, то суммарный удельный поток вещества должен быть дополнен компонентом $\theta = \beta (C_s - C_0)$.

Контрольные вопросы

1. В чем разница между понятиями *массоперенос*, *массообмен*, *массопередача* и *массоотдача*?
2. От чего зависит химический потенциал компонента в подземной воде?
3. Как использовать законы Фика для оценки молекулярной диффузии в гидрогеохимических системах? Как влияет концентрация веществ на их диффузионный перенос в гидрогеохимических системах?

4. Каков физический смысл различия диффузионных и осмотических процессов в гидрогеохимических системах?
5. Как влияет скорость движения подземных вод на различные процессы массопереноса?
6. Существует ли массоперенос в равновесных гидрогеохимических системах?
7. Как влияет кинетический механизм гетерогенного процесса на переход компонента из твердой фазы в водную? В каких случаях решающей оказывается скорость движения подземных вод, а в каких — пористость твердой фазы?
8. Что такое число Пекле, как его применять для оценки различных видов массопереноса?
9. Какие гидрогеохимические выводы можно делать, зная действительные реальных процессов массопереноса?

Глава 6

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

6.1. РАСТВОРЕНИЕ

6.1.1. Общие понятия о растворении и выщелачивании (экстракции)

Растворение это процесс перехода вещества из твердой фазы в жидкую, сопровождаемый разрушением кристаллической структуры твердой фазы. Этим он отличается от процессов *выщелачивания* (экстракции), представляющих избирательное извлечение какого-либо компонента из твердого вещества, сохраняющего при этом свою кристаллическую структуру. Растворение и выщелачивание происходит в том случае, если химический потенциал компонента в твердой фазе выше потенциала этого компонента в жидкой фазе. Таким образом, движущей силой процесса растворения и выщелачивания является разность между концентрацией растворяющегося компонента у поверхности твердой фазы и его концентрацией в массе раствора. Равновесие при растворении и выщелачивании наступает, когда химический потенциал растворенного компонента становится равным величине его потенциала в твердой фазе. Достигаемая при этом предельная концентрация компонента соответствует насыщению последнего и называется *растворимостью*. На растворимость веществ в воде влияют многие факторы: характер связей в структуре вещества; валентность элементов, составляющих это вещество; способность отдельных компонентов растворяющегося вещества к явлениям комплексообразования и т. д. Такая многофакторность изменения растворимости веществ затрудняет ее предсказание и поэтому основная информация о растворимости веществ в воде получена экспериментальным путем. Такие экспериментальные

Таблица 6.1. Растворимость различных соединений в чистой H_2O , г/кг
(при 18—25 °C)

Соединения	Раствори- мость	Соединения	Раствори- мость
I Кислоты		$SrCl_2$	531,0
H_2BO_3	48,7	$MgCl_2$	548,0
H_2MoO_4	2,6	VI Хлориды	
H_2SeO_4	850,0	$BaCl_2$	362,0
H_3PO_4	845,0	$FeCl_2$	626,0
II Оксиды		$FeCl_3$	919,0
V_2O_5	0,70	$ZnCl_2$	3670,0
MoO_2	2,0	$CuCl_2$	745,0
As_2O_3	18,1	$PbCl_2$	9,78
As_2O_5	658,0	$HgCl_2$	65,9
III Гидроксиды		$BeCl_2$	728,0
$CsOH$	3856,0	VII Иодиды	
KOH	1124,0	CsI	856
$LiOH$	128,0	RbI	1690
$NaOH$	1087,0	LiI	1650
$Ca(OH)_2$	1,6	KI	1445
$Sr(OH)_2$	8,1	NaI	1793
IV Карбонаты и гидрокарбонаты		CaI_2	2086
Li_2CO_3	12,7	SrI_2	1790
K_2CO_3	1110,0	MgI_2	1398
$KHCO_3$	333	BaI_2	2044
Na_2CO_3	218	ZnI_2	4320
$NaHCO_3$	95,9	PbI_2	0,76
V Сульфаты		VIII Бромиды	
Cs_2SO_4	1787	$RbBr_2$	1130
Pb_2SO_4	482	$LiBr$	1604
Li_2SO_4	347	KBr	652
K_2SO_4	111,0	$NaBr$	908
Na_2SO_4	192	$CaBr_2$	1430
$CaSO_4$	2,06	$SrBr_2$	1000
$SrSO_4$	0,114	$MgBr_2$	1011
$MgSO_4$	351	$BaBr_2$	980
$BeSO_4$	400	$FeBr_2$	1160
$Al_2(SO_4)_3$	385	$ZnBr_2$	4700
$FeSO_4$	263	$CuBr_2$	1268
$MnSO_4$	629	$PbBr_2$	9,74
$ZnSO_4$	541	IX Фториды	
$CuSO_4$	205	CsF	5729,0
$PbSO_4$	0,043	KF	949,3
UO_2SO_4	1514	NaF	42,8
VI Хлориды		CaF_2	0,016
$CsCl$	1865,0	BaF_2	0,087
$RbCl$	911,0	SrF_2	0,117
$LiCl$	832,0	X. Нитраты	
KCl	344,0	KNO_3	316
$NaCl$	359,0	$NaNO_3$	876
$CaCl_2$	745,0	$Ca(NO_3)_2$	1288
		$Mg(NO_3)_2$	733
		$Ba(NO_3)_2$	90,5

Соединения	Раствори- мость	Соединения	Раствори- мость
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	823	Na_3PO_4	145,0
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	825	CaHPO_4	0,20
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	1523	XII Молибдаты, воль- фраматы, селенаты, бо- раты, германаты	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1188	Na_2MoO_4	647
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1247	Na_2WO_4	730
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	522	NaBO_2	254
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	1193	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	25
XI Фосфаты		CaMoO_4	6—28
Li_3PO_4	0,30	FeMoO_4	34
KH_2PO_4	226	CaWO_4	13,3
K_2HPO_4	1598	Na_2SeO_4	572
K_3PO_4	985	Na_2GeO_3	236
NaH_2PO_4	852		
Na_2HPO_4	121,4		

данные обычно приводятся в различных справочных изданиях (в табл. 6.1 представлены некоторые из них).

Важно знать, что в отличие от произведения растворимости, которое является константой труднорастворимого вещества при данной температуре (см. раздел 2.1.1) растворимость даже отдельного вещества в подземных водах не есть величина постоянная. Она изменяется в зависимости от состава растворяющих подземных вод (рис. 6.1). Это объясняется тем, что растворение веществ в реальных подземных водах может сопровождаться различными реакциями (комплексобразование, образование новой твердой фазы и т. д.) и это означает, что данные по растворимости веществ в чистой воде, приводимые в справочниках, можно использовать для подземных вод только в качестве ориентировочных показателей. Вместе с тем существуют общие, закономерности изменения растворимости веществ, которые определяют формирование химического состава подземных вод:

1. Хлориды, сульфаты и карбонаты (особенно гидрокарбонаты) наиболее распространенных в земной коре катиогенных элементов (Na, K, Ca, Mg и др.) принадлежат к числу хорошо растворимых соединений и это определяет, во-первых, геохимический облик и наиболее распространенный химический состав подземных вод (гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный), а, во-вторых, способность перечисленных элементов к накоплению в названных геохимических типах подземных вод. В связи с тем, что для каждого из перечисленных элементов существует увеличение растворимости в ряду карбонаты (гидрокарбонаты) < сульфаты < хлориды, увеличение минерализации подземных вод обычно соответствует этому ряду.

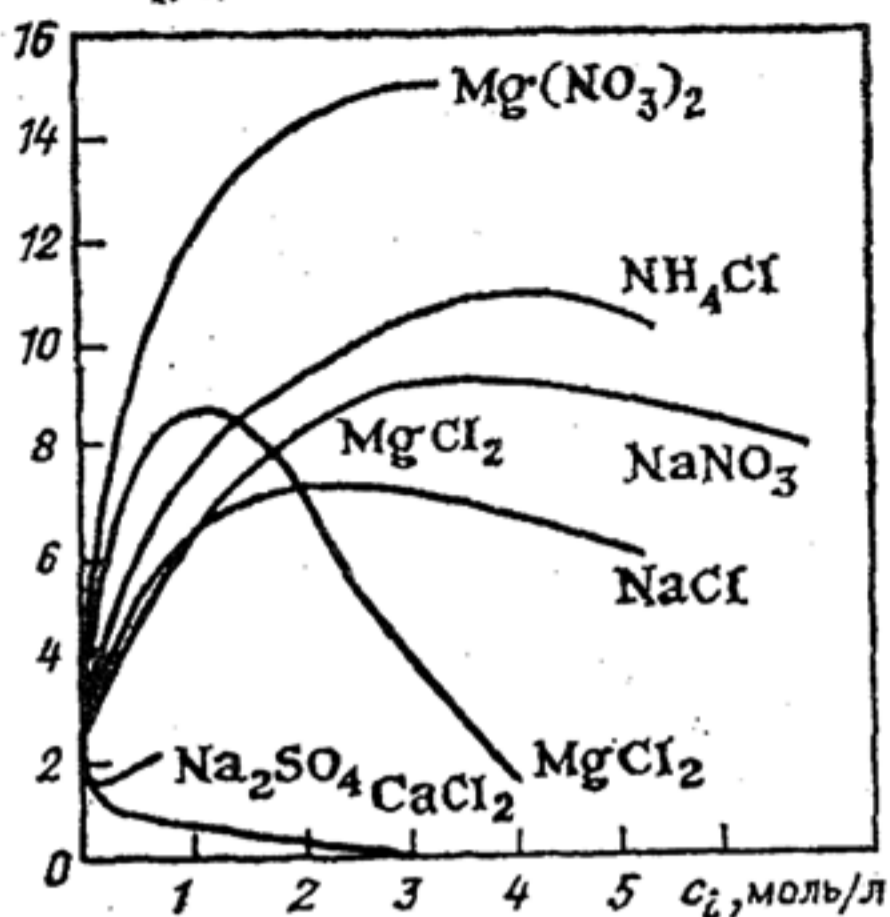
$\text{CaSO}_4, \text{г/л}$ 

Рис. 6.1. Зависимость растворимости гипса от концентраций различных электролитов (по В. В. Витвицкому)

2. Многие элементы образуют хорошо растворимые соединения в кислых и щелочных водах. Это связано с составом кислых и щелочных вод, а также с миграционными формами, образуемыми элементами в этих водах. В кислых сульфатных водах накапливаются анионогенные элементы (В, Мо, Се, F и др.), образующие в них хорошо растворимые молекулярные формы (H_3BO_3^0 , H_2MoO_4^0 , H_2SeO_3^0 , HF^0 и др.), а также катионогенные элементы (Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr) и элементы-комплексообразователи (U, Al, Fe, Mn, Be, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Hg и др.), сульфаты которых хорошо растворимы. Щелочные подземные воды имеют обычно натриевый карбонатный состав при высоких концентрациях CO_3^{2-} , F^- , OH^- . Натриевые соединения анионов многих анионогенных элементов (Na_2MoO_4 , Na_3BO_3 , NaF , Na_2WO_4) хорошо растворимы и это определяет возможность накопления в таких водах фтора, вольфрама, молибдена, бора и др. Содержания фтора и бора в щелочных карбонатно-натриевых водах могут достигать нескольких граммов на литр, а содержания вольфрама, молибдена — нескольких миллиграммов на литр.

Кроме них в щелочных карбонатных водах оказываются хорошо растворимыми комплексные соединения с OH^- , CO_3^{2-} , F^- многих элементов-комплексообразователей, таких как уран, торий, редкоземельные элементы, цирконий, титан, ниобий, медь и др. Будучи элементами-гидролизатами они вне явлений комплексообразования в околонеutralных и щелочных средах образуют труднорастворимые гидроксиды и осаждаются в твердую фазу (рис. 6.2). Явления комплексообразования сдвигают диапазон их накопления в водной фазе в сторону щелочных сред. Больше того, в таких средах эти элементы способны

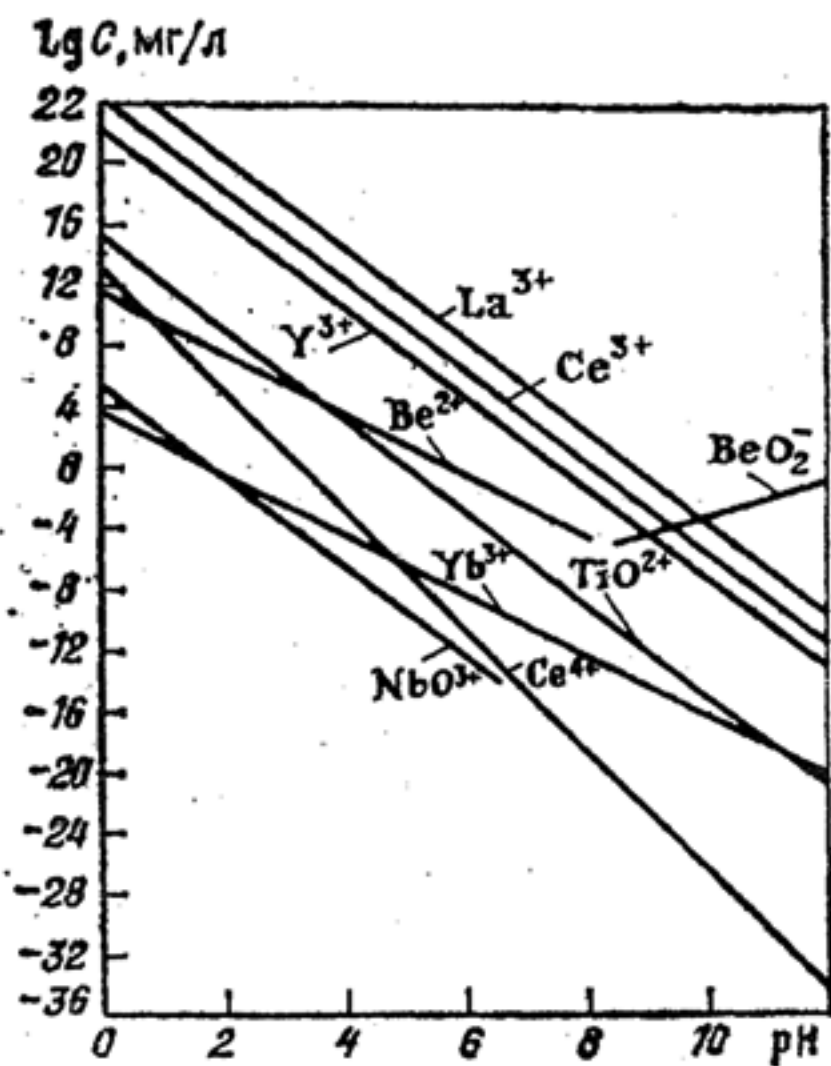


Рис. 6.2. Изменение рассчитанных (без учета комплексообразования) концентраций элементов-гидролизатов в маломинерализованных водах в зависимости от их pH

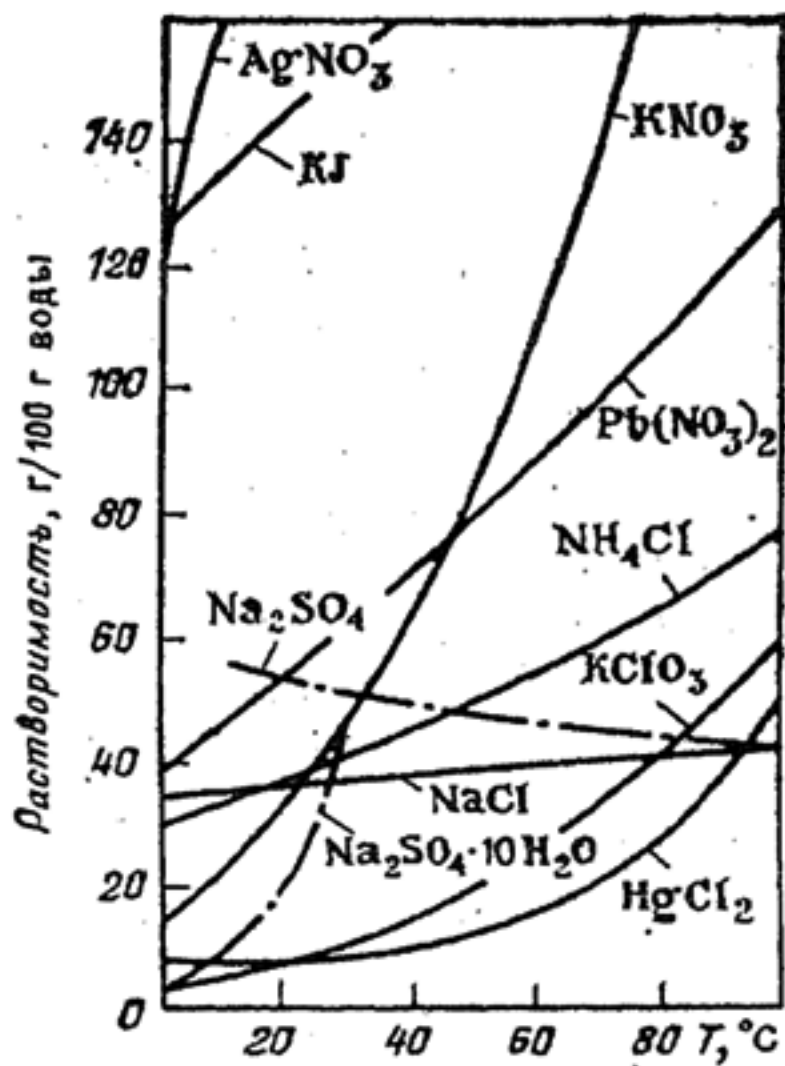


Рис. 6.3. Изменение растворимости различных соединений в зависимости от их температуры (по [47] с дополнениями)

накапливаться до высоких концентраций. В щелочных карбонатно-натриевых и карбонатно-фторидно-натриевых водах содержания перечисленных элементов-гидролизатов могут достигать нескольких миллиграммов на литр и даже нескольких десятков миллиграммов на литр (это особенно характерно для урана, тория, титана, ниобия, РЗЭ).

3. Существуют ряды растворимости соединений одного и того же элемента. Например, по уменьшению растворимости соединения кальция располагаются в следующий ряд: $\text{CaSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{CaF}_2$. Геохимический смысл таких рядов в следующем: если более растворимое соединение растворяется в водной фазе, содержащей ион менее растворимого соединения, то такое растворение сопровождается образованием на поверхности растворяющегося вещества твердой фазы, состоящей из этого менее растворимого соединения (например, при растворении гипса в растворе, содержащем CO_3^{2-} по нему образуется твердая фаза CaCO_3 , т. е. $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})} + \text{SO}_4^{2-}$).

4. На растворимость всех соединений в подземных водах влияет температура. Большинство из них увеличивает свою растворимость с ростом температуры. Но есть соединения, растворимость которых при увеличении температуры мало изменяется или уменьшается. Это карбонаты и некоторые сульфаты (рис. 6.3).

6.1.2. Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение веществ

Термин (понятие) *конгруэнтность* в переводе с латинского соответствует понятию «соответствие», «совпадение» и поэтому *конгруэнтное растворение* означает такой тип растворения, при котором соотношение компонентов в растворе подчиняется их стехиометрическому соотношению в растворяемом веществе (минерале). Такое соответствие наблюдается при простой диссоциации вещества в растворе на ионы (примеры такого растворения $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ и т. д.). В реальных условиях формирования химического состава подземных вод конгруэнтное растворение более характерно для хорошо растворимых минералов — галита NaCl , натрита Na_2CO_3 , тенардита Na_2SO_4 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, флюорита CaF_2 и др. в маломинерализованных водах. Многие из этих минералов имеют внешнедиффузионный кинетический механизм растворения.

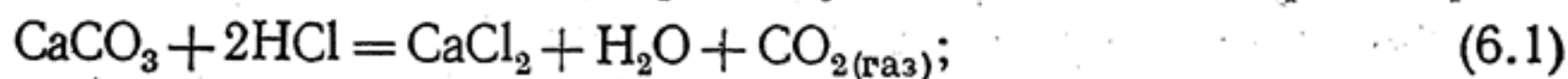
Основной закон кинетики их растворения, установленный А. Н. Щукаревым, формулируется следующим образом: удельный поток вещества с единицы площади поверхности растворения пропорционален концентрационному недосыщению раствора. Он имеет следующее выражение: $Q = \omega (C_n - C_0)$, где ω — коэффициент скорости растворения, зависящий от кинетического механизма растворения; C_n — концентрация при насыщении раствора; C_0 — концентрация реального раствора. Поскольку процесс конгруэнтного растворения многих природных соединений в реальных гидрогеологических и геохимических ситуациях чаще протекает по внешнедиффузионным механизмам, он зависит от скорости движения подземных вод. Основная причина этого в том, что увеличение скорости движения подземных вод приводит к увеличению коэффициента конвективной диффузии (см. рис. 5.2) и это имеет своим следствием более активный отвод продуктов растворения. В итоге этого концентрация растворяющегося вещества в подземных водах уменьшается и это приводит к увеличению разности $C_n - C_0$. Следовательно, величина недосыщения, являющаяся движущей силой процесса растворения, увеличивается. Зависимость коэффициента скорости растворения от скорости движения раствора обычно имеет вид $\omega = av^n$ (где a — эмпирическое число пропорциональности; n — показатель степени, имеющий обычно значения менее единицы).

Так, Е. В. Добровольский установил, что зависимость константы скорости растворения флюорита от скорости фильтрации воды можно представить в виде $\omega = av^{0,6}$. При скорости фильтрации воды, колеблющейся от $0,17 \cdot 10^{-3}$ до $3,9 \cdot 10^{-3}$ см/с константа скорости растворения флюорита изменилась от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $2,4 \cdot 10^{-6}$ см/с.

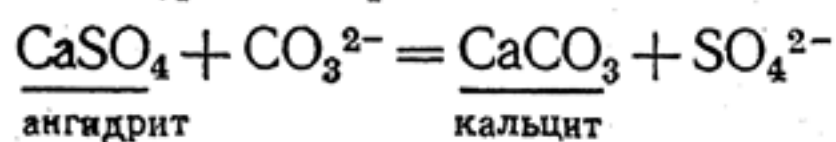
Исходя из этих представлений можно также понять, что другим условием, ускоряющим процесс растворения, является увеличение температуры, поскольку ее рост означает увеличение значения C_n , определяемой растворимостью вещества, а также увеличение коэффициента скорости растворения.

Термин *инконгруэнтное растворение* означает несоответствие состава раствора составу растворяющейся твердой фазы. Имеется несколько возможных причин этого, например:

1) образование газовой фазы, удаляющейся из раствора



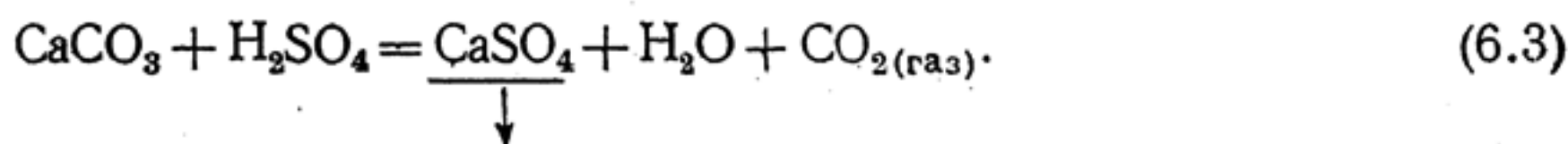
2) образование труднорастворимой твердой фазы на поверхности растворяющегося вещества. Реакции образования такой твердой фазы могут быть разнообразными, начиная от элементарных простейших типа



до сложных реакций, сопровождающих растворение силикатов и алюмосиликатов



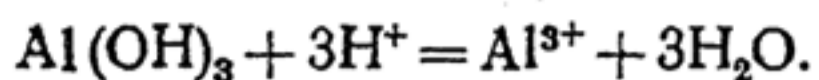
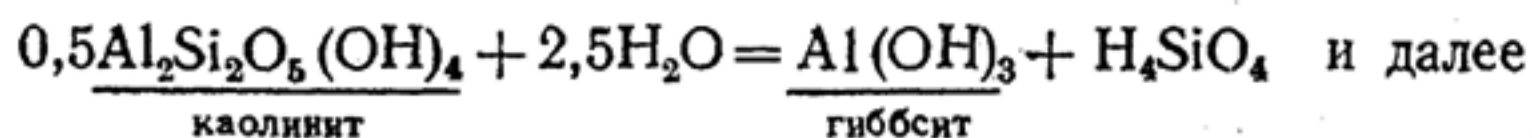
3) процесс инконгруэнтного растворения может сопровождаться одновременным образованием и твердой и газовой фаз



Если инконгруэнтное растворение сопровождается образованием газовой фазы, как это имело место в реакции (6.1), то открытость системы и движение в ней подземных вод гарантируют протекание процесса растворения с постоянной скоростью до полного растворения исходного CaCO_3 .

Если же при инконгруэнтном растворении образуется новая твердая фаза, как это было показано в реакциях 6.2 и 6.3, то скорость растворения исходного вещества по мере образования вторичной твердой фазы будет снижаться, поскольку образующийся слой вторичной минерализации препятствует диффузии ионов из растворяющегося минерала и их отводу в раствор. В этом случае для поддержания процесса растворения необходимо, чтобы продукты растворения удалялись от поверхности реакции. Это может быть достигнуто механическим путем (суффозия при быстром турбулентном движении подземных вод) или химическими реакциями, преобразующими вторичные продукты растворения. Так, при уменьшении минера-

лизации и pH подземных вод каолинит, образующийся по многим алюмосиликатам преобразуется в гиббсит



Вследствие таких реакций, удаляющих вторичные продукты, скорость растворения снова увеличится.

Большая сложность инконгруэнтного растворения определяет и значительную сложность и многообразие его кинетики. С уменьшением растворимости минералов все большее значение в кинетике их растворения приобретают механизмы поверхностных химических реакций и внутридиффузионные механизмы растворения. Это означает, что динамика подземных вод уже не может оказывать существенного влияния на скорость растворения твердой фазы. Таким образом, чем труднее растворимо соединение, тем меньше влияет динамика подземных вод на кинетику его растворения. Примером является растворение таких магнневых минералов как диопсид, авгит, энстатит и других силикатов.

Еще более сложными кинетическими механизмами характеризуется процесс выщелачивания, т. е. процесс селективной экстракции отдельных компонентов из твердой фазы без нарушения ее кристаллической структуры. В ходе процесса выщелачивания доступная для извлечения компонента поверхность должна перемещаться в глубь пор твердой фазы. Это приводит к возрастанию в кинетике процесса роли стадии внутренней диффузии из глубины твердой фазы к поверхности. Движение растворителя не может оказать существенного влияния на протекание внутренней диффузии и поэтому процесс выщелачивания мало зависит от гидродинамики среды. Он в большей степени зависит от пористости или соответственно от дисперсности пород, т. е. от величины поверхности взаимодействия твердой и водной фаз. Увеличение такой поверхности уменьшает путь выщелачиваемого компонента при его внутренней диффузии.

Подведем итоги сказанному о различиях в кинетических механизмах процесса растворения. В общем кинетическом уравнении процесса растворения, характеризующего удельный поток вещества с единицы площади поверхности $Q = \omega(C_n - C_0)$, коэффициент скорости растворения ω может иметь различный физический смысл в зависимости от кинетического механизма растворения. Если процесс растворения протекает во внешнедиффузионной области (а это особенно характерно для конгруэнтного растворения), то коэффициент скорости растворения

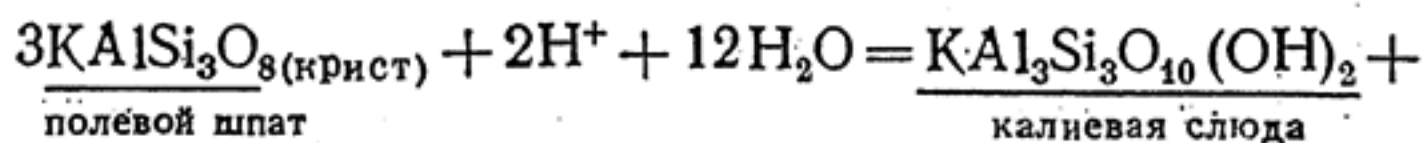
ω по своему физическому смыслу тождествен коэффициенту массоотдачи β с его закономерными изменениями в зависимости от скорости движения подземных вод и толщины диффузионного пограничного слоя. Если же процесс растворения протекает во внутридиффузионной области, то коэффициент скорости растворения по своему физическому смыслу уже должен быть тождествен коэффициенту массопередачи ρ, который в значительной степени зависит от соотношений между поверхностями контактирующих и взаимодействующих твердой и водной фаз.

6.1.3. Особенности процессов растворения при формировании химического состава подземных вод

Сложность природных процессов растворения заключается, с одной стороны, в многообразии геохимических свойств растворяющихся минералов, а с другой — в многокомпонентности химического состава растворяющих эти минералы подземных вод. Для нас важнейшее значение имеет многокомпонентность химического состава подземных вод — она вызывает следующую серию процессов, которые способны увеличивать их растворяющую способность.

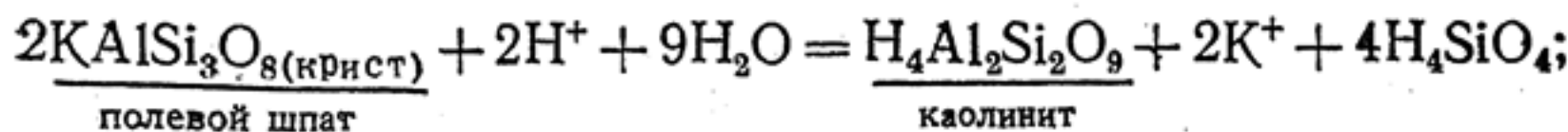
Процессы растворения при гидролизе силикатов и алюмосиликатов. Среди продуктов диссоциации H_2O решающее значение для гидролиза минералов имеет ион H^+ . В связи с этим выделяется серия процессов, вызываемых увеличением концентраций иона H^+ в подземных водах и называемая H^+ -процессами. Гидролизу силикатов и алюмосиликатов посвящены работы Р. В. Гаррелса, И. Тарди, Т. Пачеса, С. Л. Шварцева, Д. Дривера и др., в которых разработаны методы оценки степени равновесности подземных вод с различными силикатами, позволяющие определить способность этих вод растворять различные силикаты. В основе этих методов лежат принципы химической термодинамики, дающие возможность строить диаграммы равновесных соотношений между различными первичными силикатами и продуктами, формирующимися при их растворении. Приведем методы построения таких диаграмм на основе материалов Р. В. Гаррелса, Д. Дривера, И. Тарди.

Запишем уравнения реакций преобразования калиевых алюмосиликатов [5]:

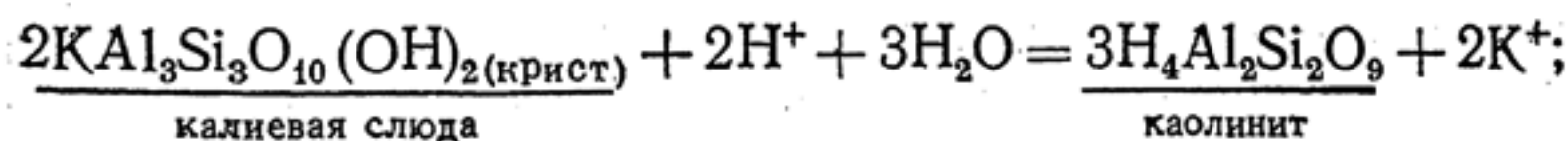


$$K_1 = \frac{[K^+][H_4SiO_4]^3}{[H^+]} = 10^{-4,9}; \quad \lg K_1 = -4,9 = \lg \frac{[K^+]}{[H^+]} +$$

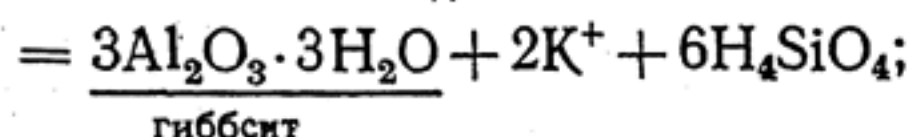
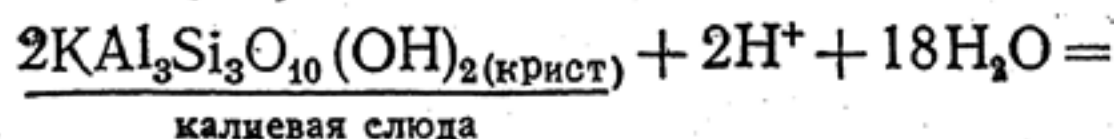
$$+ 3 \lg [H_4SiO_4];$$



$$K_2 = \frac{[\text{K}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{[\text{H}^+]} = 10^{-1}; \quad \lg K_2 = -1,0 = \lg \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} + 2 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4];$$

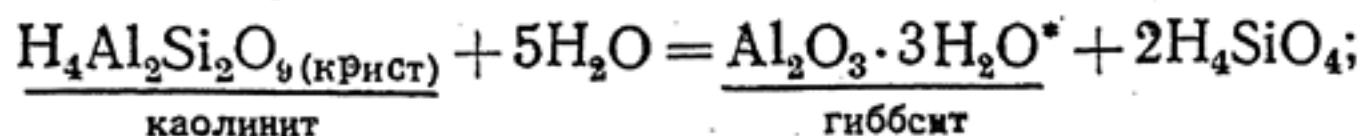


$$K_3 = \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = 10^{+6,5}; \quad \lg K_3 = +6,5 = \lg \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]};$$



$$K_4 = \frac{[\text{K}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^3}{[\text{H}^+]} = 10^{-7,6}; \quad \lg K_4 = -7,6 =$$

$$= \lg \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} + 3 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4];$$



$$K_5 = [\text{H}_4\text{SiO}_4]; \quad \lg K_5 = -4,7 = \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4].$$

Нетрудно заметить, что во всех этих реакциях участвуют только три переменные величины $[\text{K}^+]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Если константы равновесия реакций известны, то на диаграмме устойчивости силикатов в координатах $[\text{K}^+]/[\text{H}^+] - [\text{H}_4\text{SiO}_4]$ нетрудно провести линии равновесий между этими силикатами при различных значениях $[\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ и $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Пример такой диаграммы показан на рис. 6.4. Аналогично, зная преобразования кальциевых и магниевых силикатов, строятся диаграммы в координатах $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 - [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 - [\text{H}_4\text{SiO}_4]$.

Положение фигуративных точек реальных подземных вод на таких диаграммах позволяет оценивать степень равновесности (или неравновесности) этих вод по отношению к различным первичным и вторичным силикатам и соответственно оценивать их способность растворять эти силикаты. Анализ таких диаграмм, выполненный И. Тарди, С. Л. Шварцевым и др., показал следующие важные для познания процесса растворения положения:

* В данном случае, используя материалы Р. В. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [5], обозначаем гиббсит как $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Существует также более простое выражение формулы гиббсита — $\text{Al}(\text{OH})_3$. В тексте мы используем оба этих вида выражения состава гиббсита.

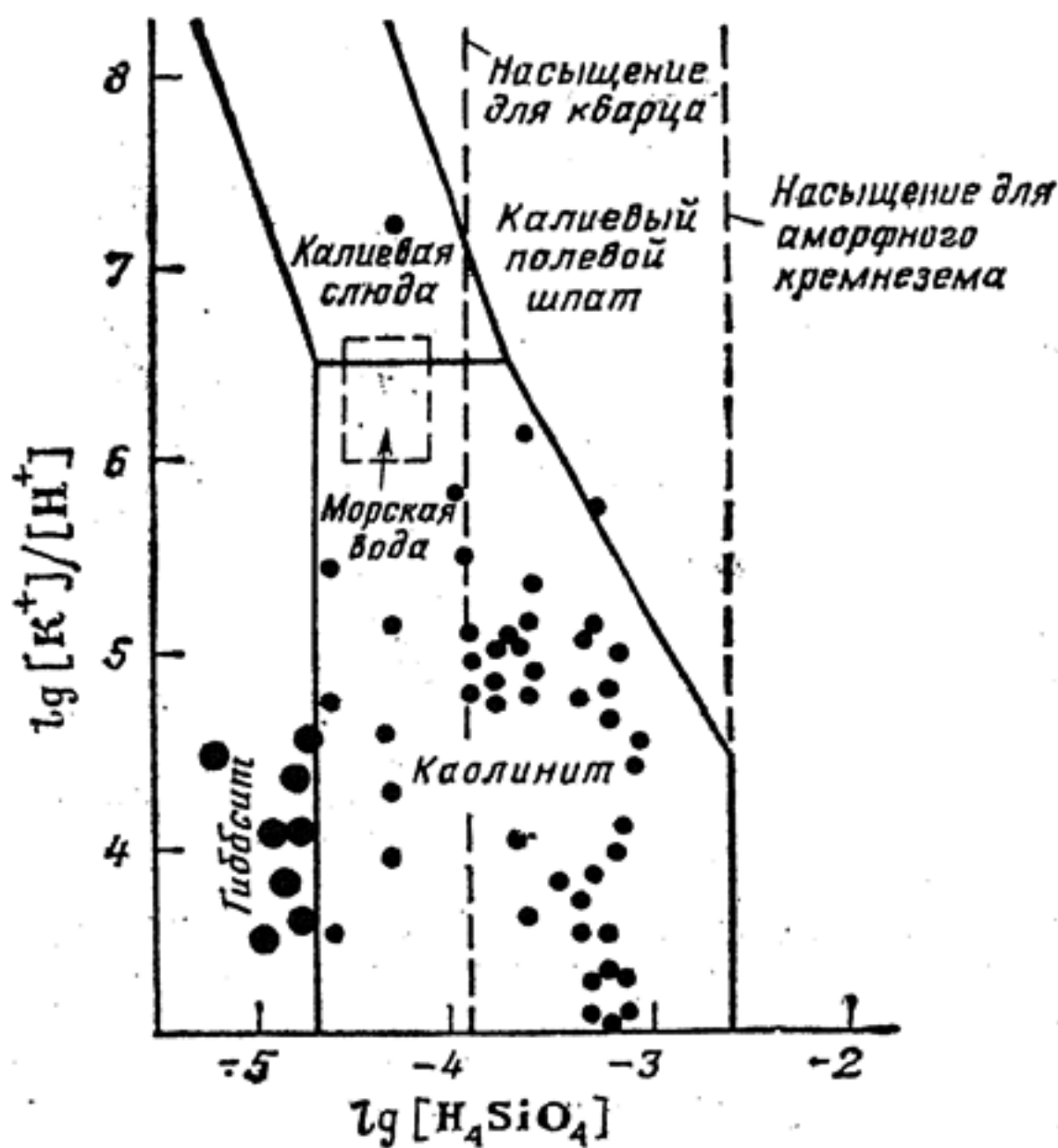
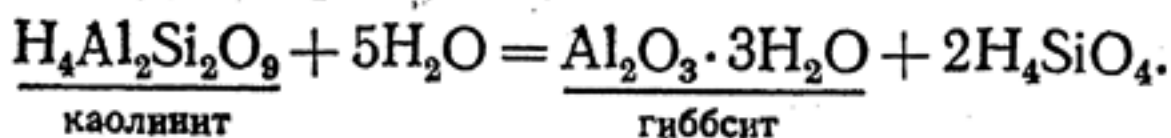


Рис. 6.4. Диаграмма устойчивости некоторых минералов в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $25^\circ C$ и давлении $0,1$ МПа с нанесенными на нее данными по подземным водам (по [5] с дополнениями)

1. Подземные воды любого химического состава и температуры всегда неравновесны по отношению к первичным силикатным минералам, но равновесны по отношению к вторичным минералам. Это означает, что даже высокоминерализованные подземные воды (рассолы) способны растворять любые первичные силикаты;

2. Состав вторичных силикатных минералов, с которыми равновесны подземные воды и которые образуются при растворении первичных силикатов, зависит от химического состава этих вод. Околонейтральные и слабокислые маломинерализованные подземные воды обычно находятся в поле устойчивости каолинита и они равновесны с этим минералом. Это означает, что при растворении полевых шпатов такими водами образуется каолинит, но сами подземные воды этот вторичный минерал растворять уже не могут. При уменьшении рН подземных вод и концентраций в них H_4SiO_4 подземные воды становятся равновесными с гиббситом и они способны растворять каолинит с образованием гиббсита



Граница между условиями образования каолинита и гиббсита обозначает концентрация $[H_4SiO_4]$ порядка $10^{-4,7}$. И, на-

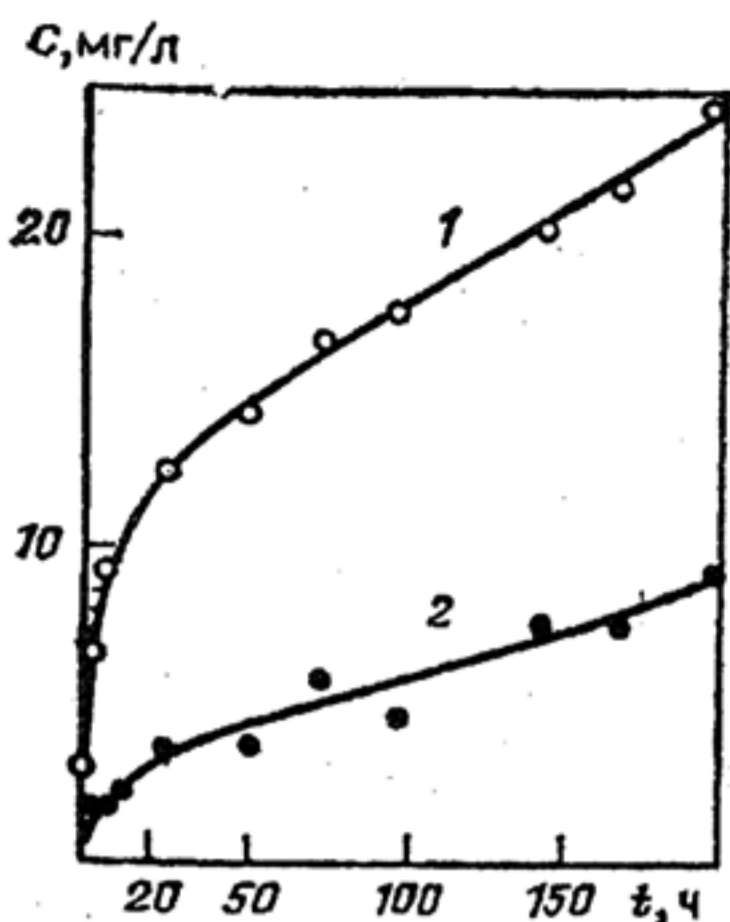


Рис. 6.5. Изменение концентрации кремнезема в растворе во времени при рН, равном 4(1) и 6(2) в опытах по растворению полевого шпата, когда его содержание составляло 5% [10]

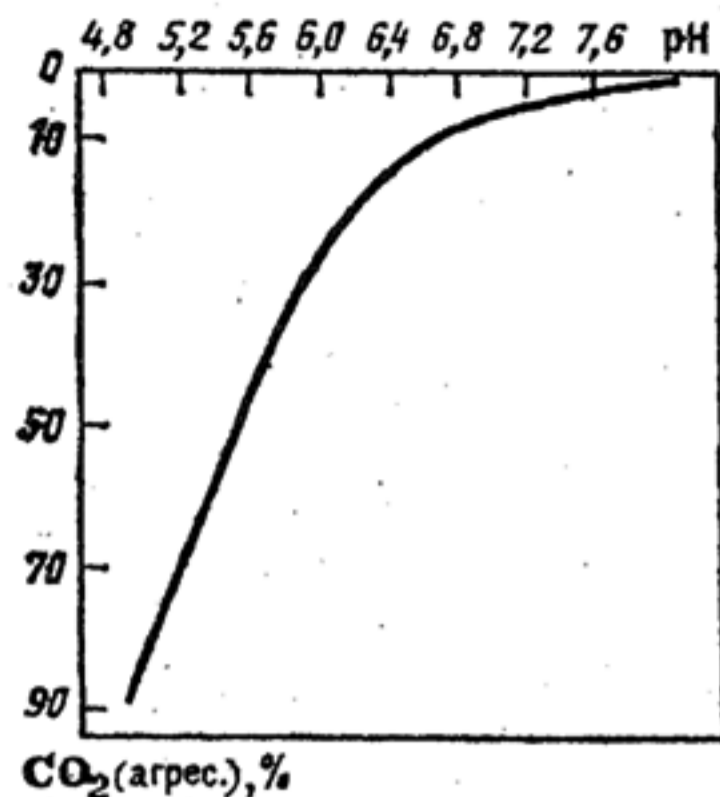
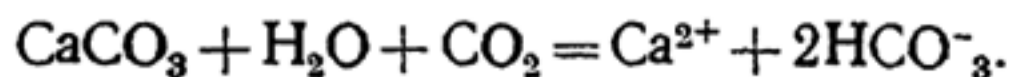


Рис. 6.6. Зависимость содержаний агрессивной CO₂ в подземных водах от их рН (расчетные данные для подземных вод Приморского края, Кавказа, Средней Азии)

оборот, увеличение рН подземных вод и концентраций в них [H₄SiO₄] приводит к перемещению фигуративных точек подземных вод сначала в поле Са-монтмориллонита, а затем при увеличении минерализации подземных вод — в поле Na-монтмориллонита.

3. Чем более удалены подземные воды определенного химического состава от поля первичных силикатов, т. е. чем бóльшую неравновесность они имеют по отношению к этим силикатам, тем бóльшим оказывается градиент химического потенциала в частной системе «первичный силикат — подземная вода» и тем выше растворяющая способность этих вод. Среди реальных подземных вод максимальную способность растворять первичные силикаты имеют маломинерализованные кислые воды болотных ландшафтов. Пример влияния рН на растворение полевого шпата приведен на рис. 6.5.

Процессы растворения с участием углекислоты CO₂. Углекислота — важнейший компонент подземных вод, определяющий их способность растворять первичные минералы и породы, особенно минералы и породы карбонатного состава. Растворение таких минералов и пород происходит по обобщенной схеме:



В условиях равновесия для существования в растворе определенных концентраций HCO₃⁻ необходимо присутствие оп-

Таблица 6.2. Количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии со свободной CO_2

Содержание, мг/л					
$\text{CO}_2(\text{своб})$	HCO_3^-	$\text{CO}_2(\text{своб})$	HCO_3^-	$\text{CO}_2(\text{своб})$	HCO_3^-
1	80	12	220	40	320
2	120	14	230	45	330
3	140	16	240	50	340
4	160	18	250	60	360
5	170	20	260	70	380
6	180	25	280	80	390
8	200	30	290	90	410
10	210	35	300	100	420

ределенного количества свободной углекислоты, называемой *равновесной*. Если содержание свободной углекислоты в воде больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ произойдет его растворение, т. е. реакция пойдет слева направо. Процесс растворения будет продолжаться до тех пор пока не наступит равновесие. Если же содержание свободной углекислоты в воде окажется меньшим, чем нужно для равновесия, то, наоборот, из воды будет выделяться $\text{CaCO}_3(\text{тв})$, т. е. показанная реакция будет идти справа налево до тех пор пока не наступит равновесие.

Избыточную (над равновесной) часть свободной углекислоты, которая расходуется на реакцию с CaCO_3 и обеспечивает его растворение, называют *агрессивной углекислотой*. Иными словами — это углекислота, способная переводить в раствор карбонат кальция. Существуют различные качественные и количественные расчетные методы установления количества агрессивной углекислоты в подземных водах. В табл. 6.2, по данным И. Ю. Соколова, приведены расчетные данные для определения равновесных концентраций CO_2 для различных содержаний HCO_3^- , позволяющие устанавливать присутствие агрессивной углекислоты в подземных водах.

Приведем пример использования этой таблицы: в воде определено HCO_3^- 244 мг/л и $\text{CO}_2(\text{своб})$ 40 мг/л. Из данных, приведенных в таблице, следует, что 40 мг/л $\text{CO}_2(\text{своб})$ находятся в равновесии с 320 мг/л HCO_3^- , а в исследуемой воде количество HCO_3^- значительно меньше, значит вода содержит агрессивную CO_2 .

Более точное количественное определение $\text{CO}_2(\text{агрес})$ выполняют с помощью специальных графиков и расчетов, рассмотренных в работах И. Ю. Соколова, Ф. Ф. Лаптева и др.

Максимальной способностью растворять карбонаты обладают маломинерализованные подземные воды гумидной зоны. При малых содержаниях HCO_3^- (первые десятки миллиграмм-

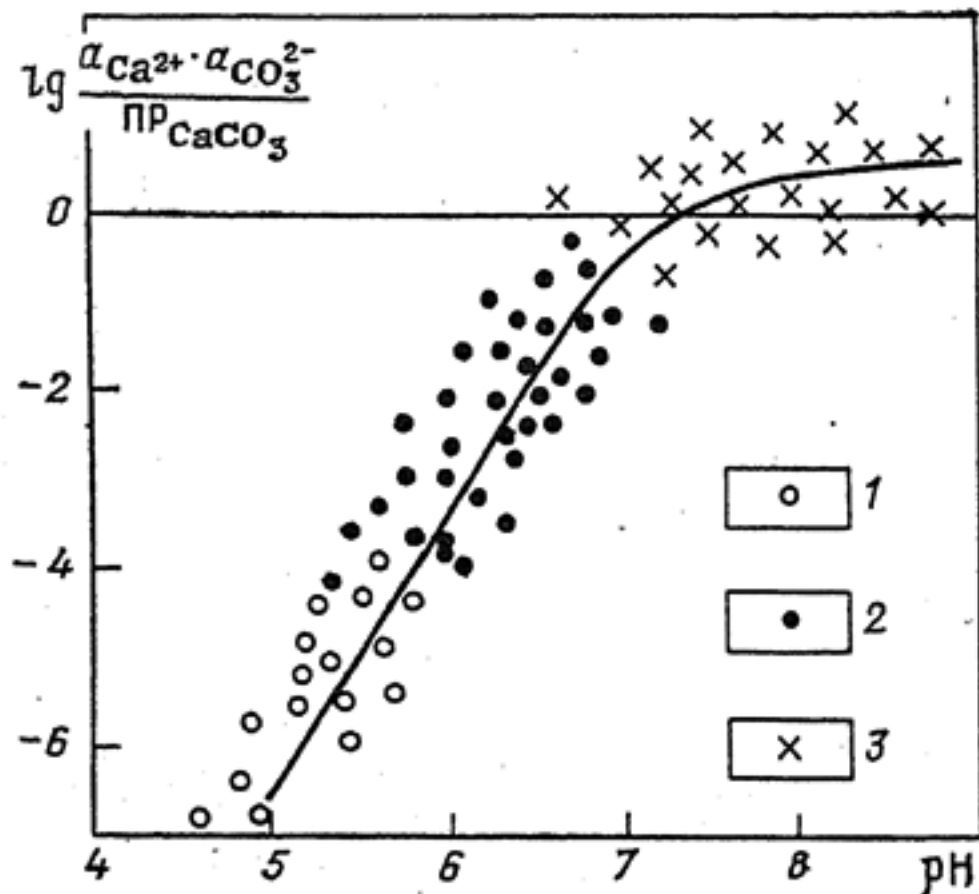


Рис. 6.7. Зависимость степени насыщения подземных вод (по CaCO_3) от их рН (расчетные данные для 20°C с учетом комплексообразования кальция):

1 — кислые грунтовые воды заболоченных территорий; 2 — околонеутральные грунтовые и напорные маломинерализованные воды артезианских бассейнов; 3 — околонеутральные и щелочные грунтовые и напорные воды

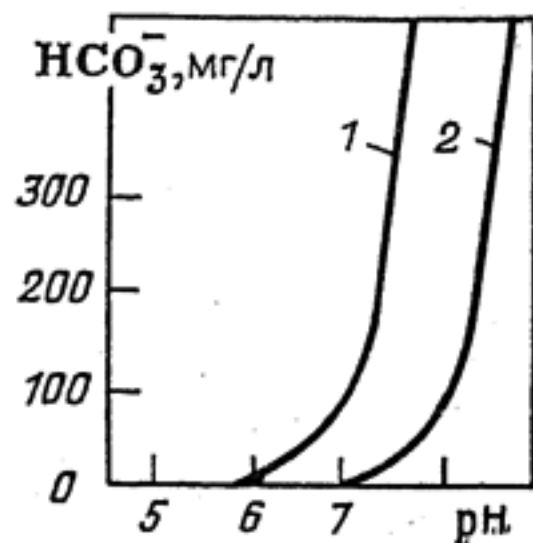


Рис. 6.8. Соотношение между содержанием HCO_3^- и величиной рН раствора при P_{CO_2} , равном 10^3 Па (1) и 10^2 Па (2) [42]

мов на литр) эти воды, вследствие биохимических процессов разложения органических веществ, имеют весьма высокие (100 мг/л и более) концентрации CO_2 . Поэтому в грунтовых водах гумидной зоны $\text{CO}_{2(\text{агрес})} \gg \text{CO}_{2(\text{равновес})}$.

В общей сумме растворенной в грунтовых водах гумидной зоны CO_2 агрессивная углекислота при $\text{pH} < 6,5$ составляет 50—100%. При этом ее доля растет с уменьшением рН грунтовых вод (рис. 6.6). В этих подземных водах произведение $a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ всегда много меньше $\text{PR}_{\text{CaCO}_3}$ и это означает высокий дефицит их насыщения по отношению к этому соединению (рис. 6.7). Поэтому такие воды активно растворяют CaCO_3 . Насыщение кальциевых грунтовых вод CaCO_3 и прекращение его растворения обычно происходит при концентрациях $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ более 300 мг/л и рН более 7,5.

Эти свойства подземных вод обычно связаны друг с другом, поскольку при близких концентрациях $\text{CO}_{2(\text{раств})}$ между концентрациями HCO_3^- в подземных водах и их рН существует прямо пропорциональная зависимость (рис. 6.8), определяемая реакцией $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{OH}^-$ и соотношением $[\text{OH}^-] = K[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3^0]$.

Рост концентраций HCO_3^- в подземных водах с переходом от гумидной зоны к аридной определяет смену их способности растворять CaCO_3 на способность осаждать это соединение.

Концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в водах аридной зоны значительны (более 500 мг/л). Это требует больших концентраций равновесной CO_2 . Между тем концентрации CO_2 в грунтовых водах аридной зоны минимальны (первые единицы — 20 мг/л). Такие соотношения между HCO_3^- и CO_2 определяют дефицит равновесной CO_2 . Результат этого — насыщение и пересыщение грунтовых вод аридной зоны карбонатом кальция, степень которого увеличивается с ростом рН (см. рис. 6.7). В итоге происходит не растворение, а, наоборот, образование карбоната кальция подземными водами.

Все изложенное относилось к грунтовым водам, формирующимся в условиях биохимического источника углекислоты. Если имеется более мощный источник CO_2 (например, эндогенные и термометаморфические процессы), то концентрации углекислоты в подземных водах оказываются гораздо большими и это определяет возможность нахождения более высоких равновесных с ней содержаний HCO_3^- в подземных водах. При содержаниях CO_2 несколько граммов на литр равновесные концентрации HCO_3^- увеличиваются до десятков граммов на литр. Такая ситуация характерна для формирования углекислых минеральных вод. Эти подземные воды обладают способностью растворять CaCO_3 в гораздо большем диапазоне гидрогеохимических условий.

Процессы растворения с участием реакций комплексообразования. Растворение веществ в подземных водах существенно отличается от их растворения в чистой воде. Это связано не только с действием ионной силы и правилом одноименного иона. Важное влияние на растворение веществ оказывают явления комплексообразования. Большое значение в оценке влияния комплексообразования на растворение имели работы Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковского и других специалистов, заложивших основы использования химической термодинамики при анализе формирования химического состава природных вод.

На основе современных представлений выделяют следующие особенности влияния комплексообразования на процессы растворения:

1. Растворимость соединения, а также скорость его растворения увеличиваются при наличии в подземных водах катионов и анионов, образующих с компонентами растворяющегося вещества устойчивые комплексные соединения. Например, интенсивность растворения всех соединений 8-электронных элементов (Al, Be, PЗЭ и др.) увеличивается в подземных водах, содержащих повышенные концентрации фтора и других лигандов, с которыми эти элементы образуют устойчивые комплексные соединения (AlF_n^{3-n} , BeF_n^{2-n} и т. д.). Важно, что при этом может происходить замена аниона труднорастворимого соеди-

нения на лиганд, образующий с катионом этого соединения устойчивое комплексное соединение $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + 2\text{F}^- = \text{BeF}_2^0 + 2\text{OH}^-$.

В связи с этим же увеличивается растворимость многих соединений 8- и 18-электронных элементов в подземных водах, содержащих высокие концентрации органических кислот гумусового ряда (фульво- и гуминовых). Так, в присутствии фульвокислот происходит растворение гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$, поскольку при этом формируются фульватные комплексы $\text{Fe}(\text{ФК})_n^{3-n}$.

2. В свете современных представлений о всеобщем характере ассоциации растворенных в воде частиц и основанной на этих представлениях модели растворения (например, модели Б. Н. Рыженко [36]), величину концентрации любого химического элемента в растворе, например, кальция при растворении кальцита, можно представить в виде суммы моляльных концентраций простых $m_{\text{Ca}^{2+}}$ и комплексных частиц m_{CaHCO^+} , m_{CaOH^+} и др. При растворении твердой фазы CaCO_3 в чистой воде выражение для концентраций кальция в растворе будет иметь вид:

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

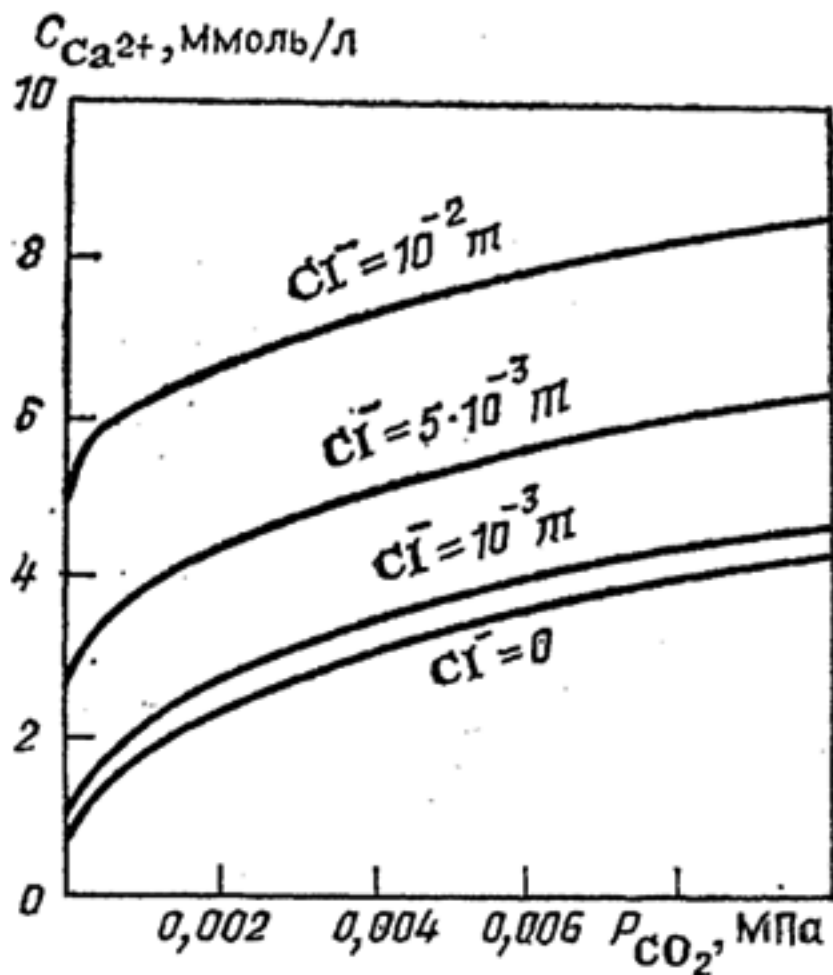
При растворении CaCO_3 в растворе другого вещества, например, NaCl происходит ассоциация частиц растворяющегося вещества Ca^{2+} , CO_3^{2-} с частицами растворенного компонента Na^+ и Cl^-

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

Образование растворимых комплексных соединений способствует растворению твердой фазы и отводу продуктов растворения с поверхности реакции. При этом чем больше концентрация лиганда, образующего комплексное соединение с компонентом твердой фазы, тем активнее процесс растворения. Поэтому, например, растворимость карбоната кальция в хлоридных рассолах с ростом концентраций Cl^- при прочих равных условиях увеличивается (рис. 6.9).

3. Растворимость твердой фазы возрастает прямо пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в растворе. Чем устойчивее комплексное соединение элемента твердой фазы с компонентами раствора, тем интенсивнее переходит он из твердой фазы в раствор. Это обстоятельство особенно влияет на процессы выщелачивания подземными водами элементов твердой фазы, являющихся в ней микрокомпонентами. В связи с этим анионные компоненты околонеутральных растворов по влиянию на растворимость соединений алюми-

Рис. 6.9. Зависимость концентрации кальция в водном растворе, равновесном с кальцитом, от величины P_{CO_2} и концентрации Cl^- в системе « $CaCO_3—CaCl_2—CO_2$ » при $25^\circ C$ и давлении $0,1$ МПа [10]



ния, бериллия и многих других 8-электронных элементов располагаются в следующий ряд: $FK > F^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$.

4. Существует связь между растворимостью веществ и устойчивостью комплексных соединений. Она формулируется следующим образом: чем менее растворимо соединение какого-либо катиона и аниона, тем устойчивее образуемые ими комплексные соединения. Например, чем ниже ПР гидроксида элемента, тем выше устойчивость образуемых им комплексных соединений с OH^- . Поэтому элементы, образующие наиболее трудно растворимые гидроксиды, формируют наиболее устойчивые комплексные соединения с OH^- . Такими элементами прежде всего являются элементы-гидролизаты (алюминий, титан, РЗЭ, ниобий и др.). Все эти элементы в околонеutralных водах образуют трудно растворимые гидроксиды, но при дальнейшем увеличении их рН формируют устойчивые комплексные соединения типа $Me^{m+}(OH)_n^{m-n}$. Это определяет возможность увеличения их концентрации в щелочных средах. Покажем это на примере поведения алюминия в системе $Al^{3+}—H_2O$ при изменении рН раствора. При увеличении рН раствора до околонеutralных сред последовательно образуется форма $Al(OH)_{3(тв)}$. Но при дальнейшем увеличении концентрации OH^- происходит реакция $Al(OH)_{3(тв)} + OH^- = Al(OH)_4^-$ и образовавшаяся твердая фаза начинает растворяться (рис. 6.10).

Отсюда следует важное правило. Если анион-осадитель является и сильным комплексообразователем по отношению к какому-либо элементу, то его действие различно при разных концентрациях: при малых концентрациях он образует трудно растворимое соединение, а при избытке — способствует растворению этих соединений.

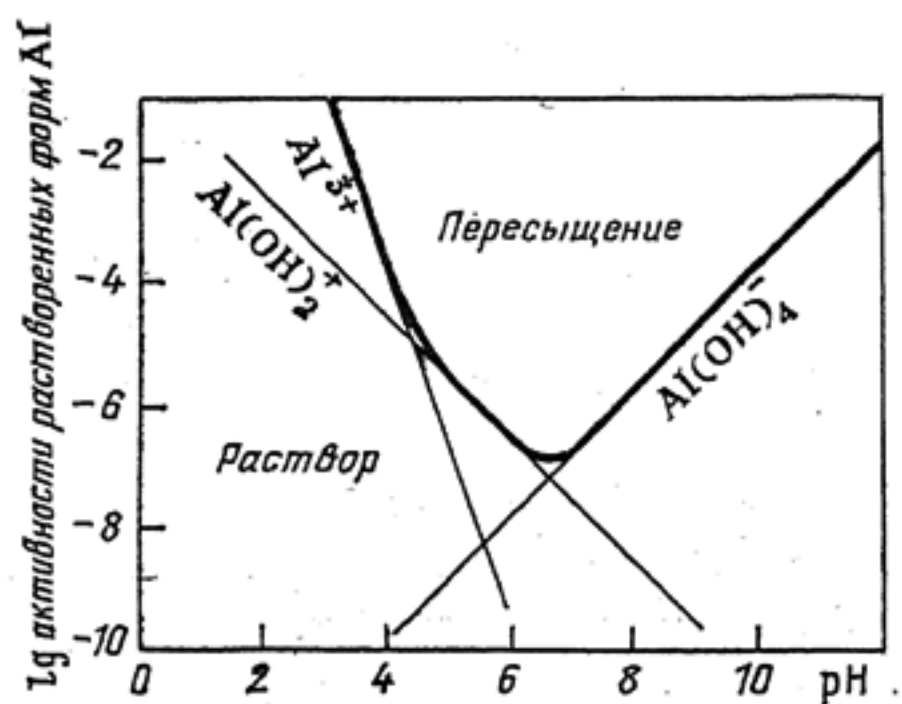


Рис. 6.10. Активности растворенных форм алюминия в равновесии с гидроксидом $Al(OH)_3$ при $25^\circ C$. Жирная линия соответствует сумме активностей отдельных форм [10]

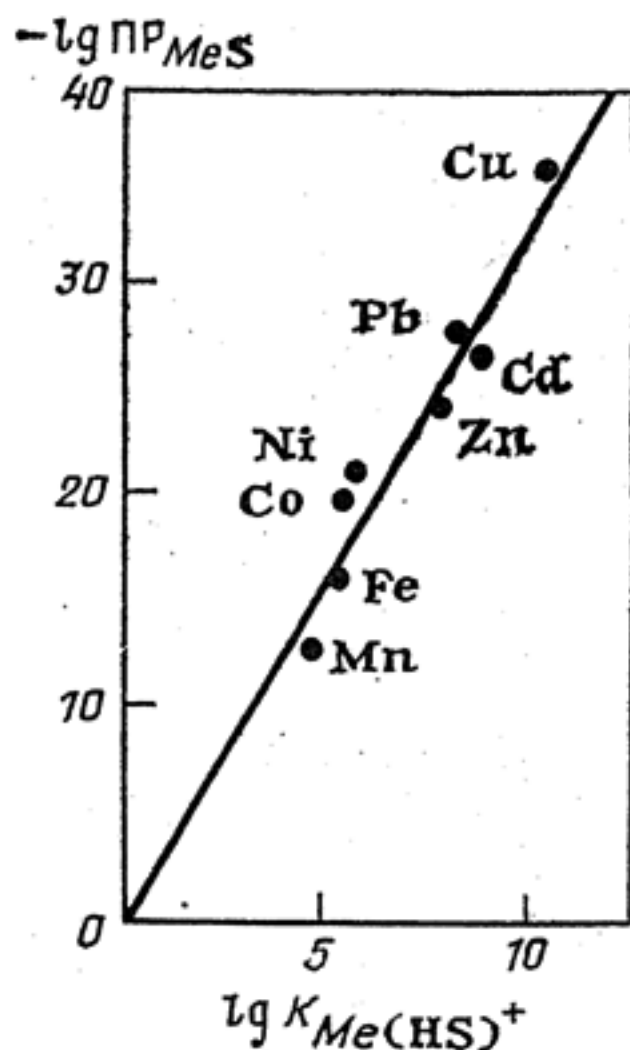


Рис. 6.11. Соотношение между $-lg PP_{MeS}$ и $lg K_{Me(HS)^+}$ (по Г. А. Соломину)

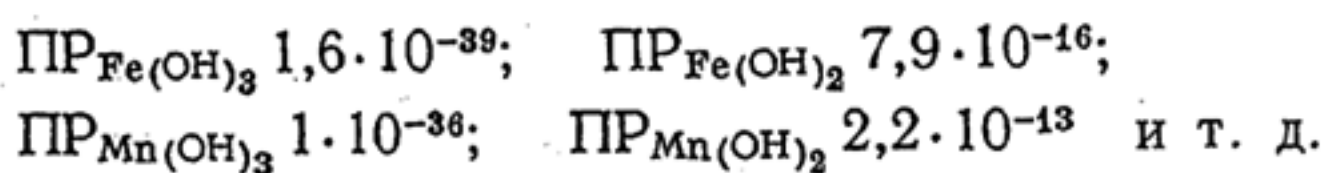
Это общее правило регламентирует растворимость большого числа природных соединений. Например, многие халькофильные элементы-комплексообразователи образуют с сульфидной серой не только твердые и труднорастворимые сульфиды типа MeS или MeS_2 , но и устойчивые комплексные соединения с S^{2-} и HS^- (рис. 6.11). Поэтому при малых концентрациях сульфидной серы эти элементы образуют твердые сульфиды ($Me^{2+} + S^{2-} = MeS$), а при избытке сульфидной серы эти твердые сульфиды начинают растворяться ($MeS + H_2S = Me(HS)_2^0$) с образованием комплексных соединений типа $Me(HS)_{n^{2-n}}$.

Все эти положения определяют такие парадоксальные, на первый взгляд, явления, когда гидроксиды некоторых элементов-гидролизатов растворяются в щелочных водах, а твердые сульфиды цинка, свинца, железа и других элементов — в сероводородных водах.

Процессы растворения с участием реакций окисления и восстановления. При изменении валентности элементов растворимость их соединений может основательно различаться. Для нас важнейшее значение имеют: а) различная растворимость веществ образуемых низко- и высокоокисленными катионными формами элементов; б) различная растворимость веществ, образуемых разновалентными анионными формами элементов;

в) различная способность разновалентных форм элементов к комплексообразованию.

1. Явление различной растворимости веществ, образуемых разновалентными формами катионов, особенно характерно для гидроксидных соединений. По растворимости своих соединений все переменновалентные элементы делятся на две группы. У элементов первой группы окисленные формы растворимы хуже восстановленных. Типичными такими элементами являются Fe, Mn, Ce, Sn и др. Их объединяет общее свойство: гидролизуемость вышеокисленных форм больше, чем гидролизуемость нижеокисленных, гидраты оксидов элементов являются менее растворимыми, чем гидраты закисей. Так, сравним пары:



Поэтому процессы восстановления например, $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$, происходящие при уменьшении окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, ведут к тому, что контроль распределений железа в подземных водах с низким положительным потенциалом осуществляется уже не плохо растворимым соединением $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а хорошо растворимым соединением $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Поэтому снижение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод до низких положительных значений всегда способствует увеличению в них концентраций железа.

У элементов второй группы (уран, ванадий и др.) гидролизуемость низкоокисленных форм больше, чем вышеокисленных, гидраты оксидов элементов являются более растворимыми. Поэтому окисление урана с 4- до 6-валентного состояния с образованием иона уранила UO_2^{2+} ($\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$) приводит к формированию его более растворимых соединений (сравним $\text{ПР}_{\text{U}(\text{OH})_4} = 10^{-52}$; $\text{ПР}_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} = 1,3 \cdot 10^{-22}$).

2. Явление различной растворимости веществ, образуемых разновалентными формами анионов, особенно характерно для серы, селена и других переменновалентных элементов.

Сульфаты 18-электронных халькофильных элементов на много порядков более растворимы, чем их сульфиды. Поэтому окисление этих сульфидов в кислородсодержащих подземных водах ($\text{MeS} + 2\text{O}_2 = \text{MeSO}_4$) приводит к тому, что контроль концентраций элементов осуществляется не плохо растворимыми сульфидами, а хорошо растворимыми сульфатами. Растворимость сульфатов большинства халькофильных элементов велика (см. табл. 6.1) и это означает, что в кислых водах сульфатного состава, образующихся в зонах окисления сульфидных месторождений, должны формироваться и формируются высо-

кие концентрации железа, цинка, меди, свинца, кадмия, кобальта, никеля и других халькофильных элементов.

3. Разные валентные формы переменновалентных элементов имеют различную способность к комплексообразованию. Так, Fe^{3+} более способен к комплексообразованию, чем Fe^{2+} и поэтому в присутствии комплексообразующих анионов, ФК, трехвалентное железо переходит из пород в подземную воду активнее двухвалентного. Явление влияния комплексообразования на растворимость различных форм переменновалентных элементов особенно активно проявляется у урана. Комплексные соединения 6-валентного урана гораздо устойчивее комплексных соединений 4-валентного урана. Поэтому в условиях, благоприятных для комплексообразования, окисление урана с 4- до 6-валентного состояния (это происходит в околонейтральных средах в диапазоне $E_h +50 \div -150$ мВ) приводит к образованию более растворимых соединений. Широко известны карбонатные комплексы урана типа $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ константы устойчивости которых достигают $10^{+18} - 10^{+20}$. Такие комплексные соединения образуют хорошо растворимые соединения с натрием и это определяет способность 6-валентного урана, к накоплению до очень высоких (десятки миллиграммов на литр) концентраций в щелочных карбонатных водах с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала. Если окислительно-восстановительный потенциал подземных вод снизится и соответственно уран восстановится до 4-валентного состояния, то он должен выпасть в твердую фазу, поскольку $\text{P}r_{\text{U}(\text{OH})_4}$ равно 10^{-52} .

6.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация — это процесс выделения твердой фазы из насыщенных растворов, расплавов, паров. Твердая фаза выделяется из раствора, если химический потенциал образующего (щих) ее компонента (ов) меньше химического потенциала этого (этих) компонента (ов) в растворе. Это происходит в тех случаях, когда концентрация вещества в растворе становится больше концентрации насыщенного раствора при складывающихся температурных и барических условиях. Такие растворы называют *пересыщенными*, они не стабильны и их переход в состояние насыщения сопровождается образованием твердой фазы. В этом состоянии химический потенциал компонентов в растворе становится равным их химическому потенциалу в твердой фазе.

Основные причины кристаллизации — это испарительное концентрирование поверхностных и подземных вод; изменение температуры и давления в очагах разгрузки подземных вод; изменение их окислительно-восстановительных состояний; сме-

шение подземных вод различного химического состава при взаимодействии водоносных горизонтов.

В простейшем виде образование твердого соединения из раствора происходит последовательно и складывается из реакции взаимодействия компонентов с образованием вначале нейтральных молекул $Me^{n+} + nA^{m-} = MeA_n^0$ (например, $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3^0$) и далее фазового перехода $MeA_n^0 (p-p) \rightarrow MeA_n (тв)$ ($Fe(OH)_3^0 (p-p) \rightarrow Fe(OH)_3 (тв)$).

Этот переход происходит при насыщении раствора молекулярной формой. Для этого необходимо увеличение в растворе концентраций Me^{n+} и A^{m-} до эквивалентных соотношений.

Любая кристаллизация начинается с образования кристаллических зародышей. Зародыши (или центры кристаллизации) возникают при столкновении в растворе отдельных ионов (молекул). Пока зародыши находятся в подвижном равновесии с раствором, видимой кристаллизации не происходит (это так называемый скрытый или «индукционный» период кристаллизации).

Кинетику процесса кристаллизации как и всякого гетерогенного процесса определяет скорость наиболее медленной стадии. Она может лимитироваться скоростью подвода частиц к центрам кристаллизации, скоростями химических реакций образования зародышей и роста кристаллов.

Для многих природных минералов лимитирующий механизм их кристаллизации известен и он сведен в специальные таблицы. При внешнедиффузионном механизме кристаллизации на скорость кристаллизации влияют два основных фактора. С одной стороны, это величина пересыщения раствора кристаллизующимся веществом ($\Delta C = C_{перес} - C_{нас}$), а с другой — скорость подвода частиц пересыщенного раствора к поверхности кристаллизации. Последнее означает, что при внешнедиффузионном механизме кристаллизации увеличение скорости движения пересыщенных подземных вод, ведущее к увеличению коэффициента конвективной диффузии, способствует росту скорости кристаллизации.

Если кинетика кристаллизации лимитируется скоростью химических реакций, то скорость движения подземных вод уже не может влиять на скорость кристаллизации. В этом случае скорость кристаллизации определяется обычными кинетическими уравнениями

$$W = kC_1, C_2, \dots, C_i \quad \text{или} \quad W = k \prod_i C_i^{\nu_i},$$

где C_1, C_2, \dots, C_i — концентрации (или активности) веществ; k — константа скорости реакции, зависящая от температуры, давления, природы реагирующих веществ; ν_i — показатель, характеризующий порядок реакции по веществу i .

6.2.1. Определение вероятности кристаллизации веществ из подземных вод

Современное состояние теории растворов не позволяет рассчитывать значения химических потенциалов в концентрированных растворах, поэтому вероятность кристаллизации веществ обычно оценивается на основании их растворимости, а для труднорастворимых веществ на основании произведения растворимости (ПР). Значения ПР различных соединений приведены в табл. 2.1. На основании ПР труднорастворимых соединений в геохимии подземных вод обычно устанавливают термодинамические концентрации ионов, которые могут присутствовать в воде при различных концентрациях других ионов, входящих в произведение растворимости, строят диаграммы устойчивости в системе $Me^{n+}-A^{m-}$, а также устанавливают степень пересыщения природных вод какими-либо соединениями. Предполагается, что ситуация, когда $a_{Me^{n+}} \cdot a_{A^{m-}} > ПР_{MeA}$, означает возможность осаждения этого соединения.

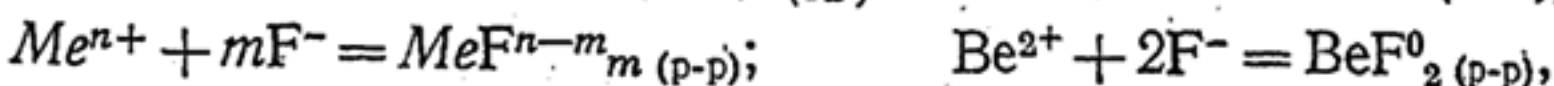
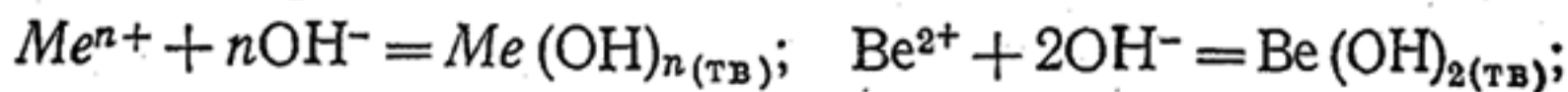
При использовании произведения растворимости соединений применительно к реальным подземным водам надо иметь в виду следующие положения:

1. В уравнение произведения растворимости входят концентрации свободных ионов (катионов и анионов), отличающихся от суммарных аналитических концентраций, которые представляют собой совокупность различных форм элемента, в том числе и комплексных. Концентрации свободных катионов и анионов, входящие в уравнение произведения растворимости — это только часть этой совокупности. Различие между концентрациями свободных катионов и анионов элементов и их аналитическими концентрациями увеличивается с ростом минерализации подземных вод, т. е. с ростом степени закомплексованности элементов.

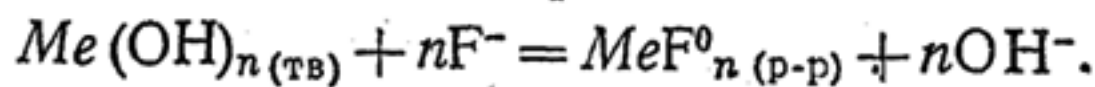
Так, в морской воде (минерализация 35 г/л) концентрация Ca^{2+} составляет всего ~90% от аналитических молярных концентраций кальция, а в рассолах с минерализацией более 300 г/л концентрация Ca^{2+} уже менее 50% в сумме молярных концентраций всех его форм, определяемых аналитически как суммарная концентрация кальция. В сульфатных водах уже при малой минерализации (~3—5 г/л) половина кальция связана в комплексные соединения. Поэтому использование аналитических концентраций в уравнении ПР обычно ведет к грубым ошибкам и к установлению мнимых пересыщений подземных вод какими-либо соединениями.

Отсюда следует важный вывод о том, что комплексообразование элементов в подземных водах, снижая концентрации свободных катионов и анионов, участвующих в образовании твердой фазы, всегда препятствует образованию этой фазы.

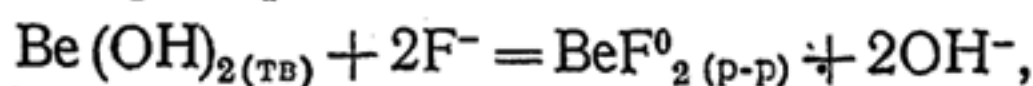
Поясним высказанную мысль. Если в воде возможны две конкурирующие реакции — образования труднорастворимого соединения и образования растворимого комплексного соединения, например,



то всегда происходит реакция



Например,



и тогда часть Me^{n+} не участвует в образовании твердой фазы и вследствие комплексообразования остается в водном растворе. Эта часть будет тем больше, чем более растворимо соединение $Me(OH)_n$ и более устойчиво комплексное соединение MeF_m^{n-m} .

В пределе образование устойчивых комплексных соединений вообще может предохранять элемент от образования им твердой фазы. Это происходит в тех случаях, когда весь элемент связан в устойчивые комплексные соединения. Так, в болотных грунтовых водах, с высокими содержаниями фульвокислот, Fe(III) не образует твердой фазы гидроксидов $Fe(OH)_3$, поскольку вся его суммарная концентрация связана в устойчивые комплексные соединения $Fe(ФК)_n^{3-2n}$. Между тем, если не учесть этого факта, при расчете произведения аналитических концентраций Fe(III) и OH^- можно получить вывод о мнимом и весьма значительном пересыщении эти болотных грунтовых вод по $Fe(OH)_{3ТВ}$.

2. Если кинетика процесса кристаллизации определяется скоростью химических реакций и мы имеем достижение ПП сразу по нескольким твердым соединениям, то важно знать, что из реальных подземных вод образование многокомпонентного соединения (состоящего из трех, четырех и более компонентов) менее вероятно, чем образование двухкомпонентного. Если, например, мы имеем подземную воду, пересыщенную одновременно по кальциту $CaCO_3$ и доломиту $Ca(Mg)(CO_3)_2$, то возможность образования из нее кальцита гораздо большая, чем доломита. Причина в том, что вероятность образования зародышей кальцита путем столкновения двух частиц ($W_{CaCO_3} = K_1 a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$) выше, чем доломита путем столкновения четырех частиц ($W_{CaMg(CO_3)_2} = K_2 a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Mg^{2+}} \cdot a^2_{CO_3^{2-}}$) и это означает, что $W_{CaMg(CO_3)_2} < W_{CaCO_3}$. Аналогичным образом образование флюорита из пересыщенных по флюориту и фтор-apatиту маломинерализованных подземных вод, более вероят-

но, чем образование фторапатита. Причина в том, что $W_{CaF_2} = K_3 a_{Ca^{2+}} a_{F^-}^2$, а $W_{Ca_5(PO_4)_3F} = K_4 a_{Ca^{2+}}^5 a_{PO_4^{3-}}^3 a_{F^-}$ и $W_{Ca_5(PO_4)_3F} \ll W_{CaF_2}$.

Образование в районах сульфидных месторождений гипергенных минералов меди — малахита $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ и азурита $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ из щелочных вод вместо $CuCO_3$ не является противоречием этому утверждению, поскольку в щелочных водах большая часть меди находится не в виде Cu^{2+} , а в виде $CuCO_3^0$, $Cu_2(CO_3)^{2+}$ и других карбонатных комплексов. Поэтому названные гипергенные минералы образуются в результате реакций $Cu_2(CO_3)^{2+} + 2OH^- = Cu_2(CO_3)(OH)_2(тв)$ и т. д.

Из изложенного следует, что нельзя судить об образовании из многокомпонентных подземных вод какого-либо соединения только на основании факта их пересыщения по этому соединению. На осаждение твердых фаз из реальных многокомпонентных подземных вод, пересыщенных сразу по нескольким соединениям, влияют не только потенциальные термодинамические возможности, но и кинетические очередности осаждения.

6.2.2. Процессы, ведущие к формированию пересыщенных растворов в гидрогеохимических системах

Для кристаллизации твердой фазы из природных вод необходимо, чтобы эти воды приобрели состояние пересыщения по соединениям, составляющим эту твердую фазу. Процессов, которые могут вести к таким пересыщениям, достаточно много, но мы рассмотрим только главные из них.

Формирование пересыщенных растворов вследствие испарительного концентрирования и вымораживания. Процесс испарительного концентрирования подземных вод имеет важное значение при осаждении различных соединений из грунтовых вод аридной зоны. Если уровень подземных вод находится на глубине менее 2—3 м, то происходит капиллярный подъем этих вод и их испарительное концентрирование. При этом, чем меньше глубина залегания грунтовых вод, тем интенсивнее это испарительное концентрирование и тем большую минерализацию они приобретают (рис. 6.12). По мере увеличения минерализации грунтовых вод в них увеличиваются концентрации ионов, образующих все более растворимые соли — сначала HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , а затем последовательно SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ (рис. 6.13).

По мере испарительного концентрирования грунтовых вод из них последовательно осаждаются сначала менее растворимые соли, а затем все более растворимые (рис. 6.14).

Одним из первых соединений, осаждающихся из грунтовых вод при испарительном концентрировании, является $CaCO_3$.

Рис. 6.12. Зависимость между глубиной залегания и минерализацией грунтовых вод Каспийской низменности (по В. А. Ковде)

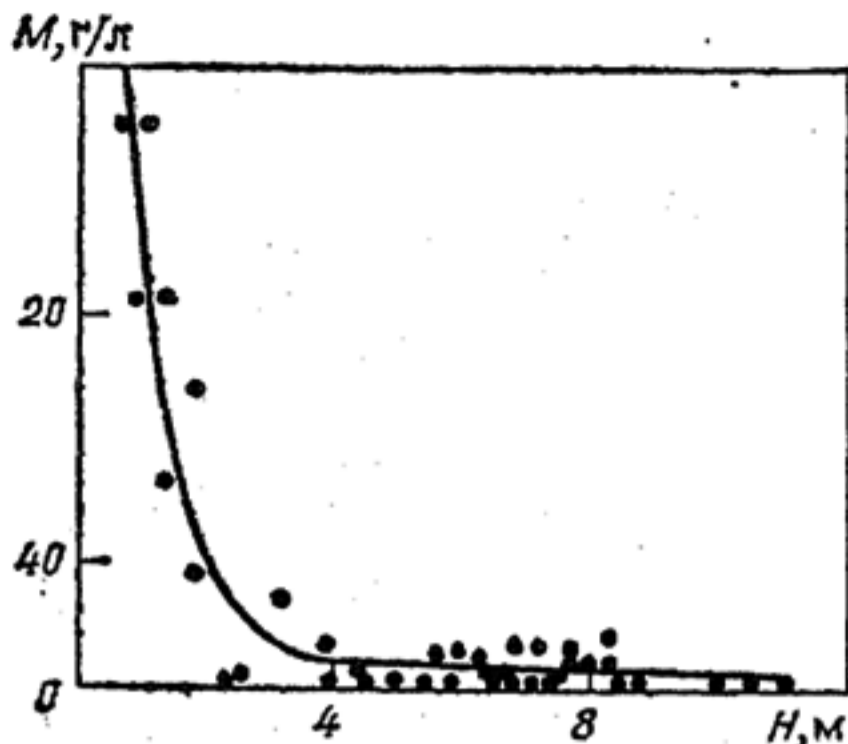
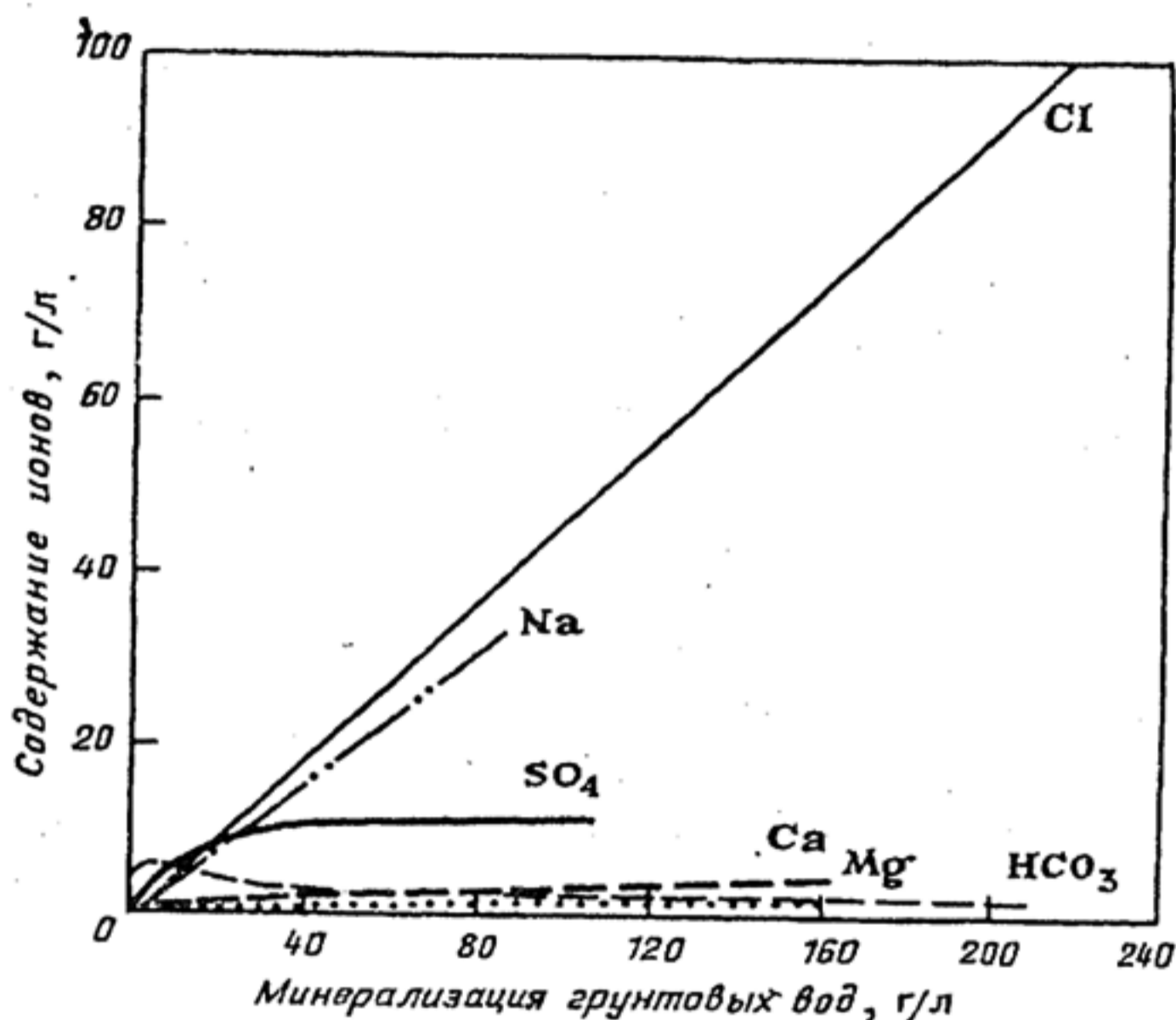


Рис. 6.13. Зависимость между составом и минерализацией грунтовых вод Голодной Степи; HCO_3^- в десятикратном масштабе (по В. А. Ковде)



В дальнейшем в зависимости от сформировавшегося химического состава грунтовых вод формируется различная последовательность осаждения солей. Для определения этой последовательности полезно знать принцип химического разделения Харди — Эгстера. Используя этот принцип Дж. Дривер [10], сформулировал его следующим образом: *Всякий раз, когда в процессе испарения осаждается бинарная соль и эффективное отношение двух ионов в соли отличается от отношения концентраций этих ионов в растворе, дальнейшее испарение будет приводить к увеличению содержания иона, присутствующего в растворе в более высокой относительной концентрации и к снижению содержания иона, присутствующего в бо-*

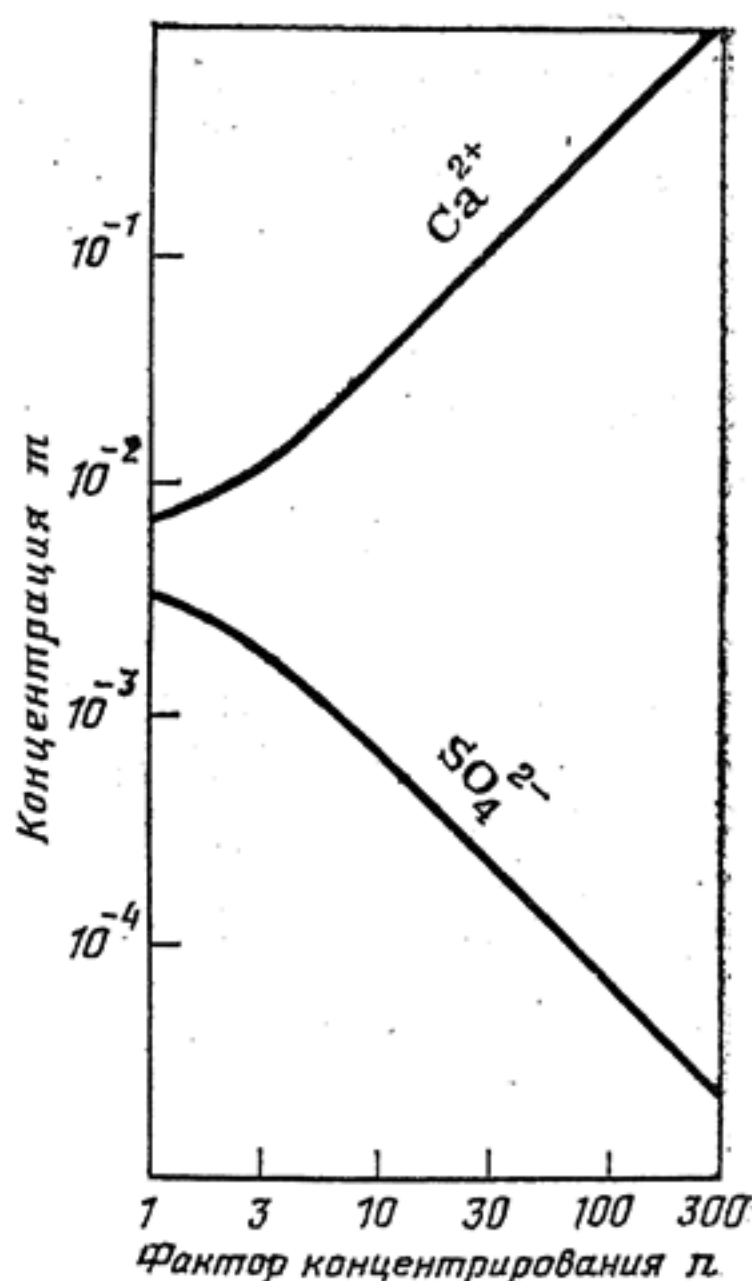
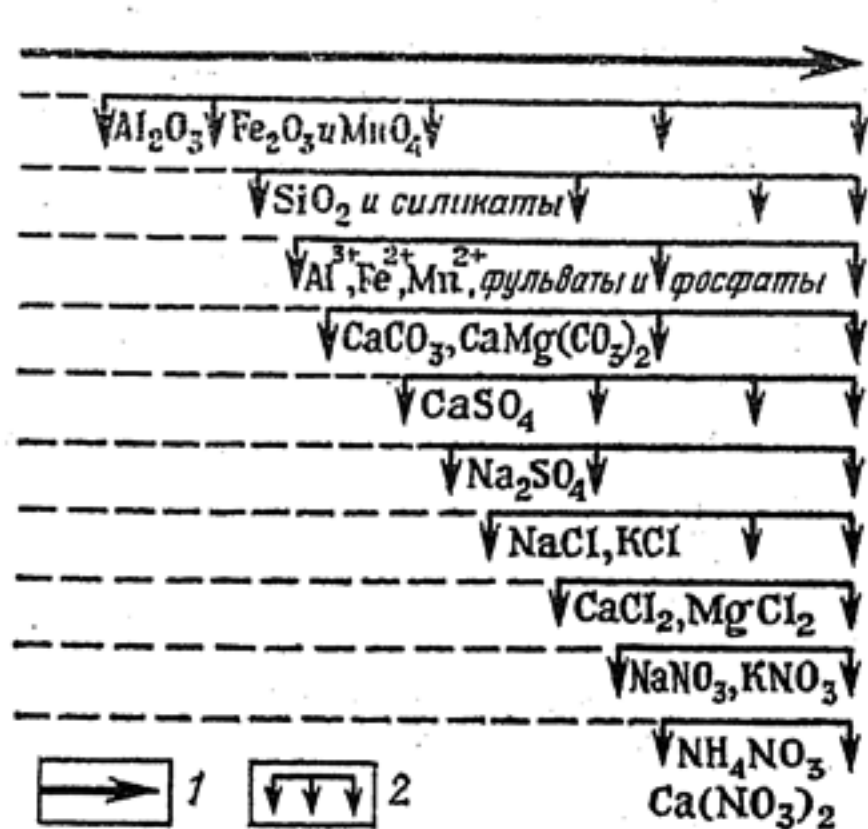


Рис. 6.14. Схема последовательного выделения соединений из почвенно-грунтовых вод при их испарении (по В. А. Ковде)

1 — направление стока, возрастающего испарения и минерализации вод; 2 — насыщение раствора и осаждение твердых соединений

Рис. 6.15. Изменение концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в процессе выпаривания раствора, равновесного с гипсом, при начальном условии $m_{\text{Ca}^{2+}} = 2m_{\text{SO}_4^{2-}}$; поправки на активность игнорировались [10]

лее низкой относительной концентрации. Основная идея химического разделения заключается в том, что из двух ионов, которые входят в состав соли, осаждающейся в процессе испарения, один будет накапливаться, а концентрация другого станет очень низкой (рис. 6.15).

Применение этого принципа к реальным подземным водам определяет вероятность образования двух видов последовательности осаждения солей из подземных вод при их испарении. Первый вид имеет последовательность CaCO_3 — CaSO_4 — NaCl . Этот вид формируется, когда после осаждения CaCO_3 в воде аналитическая концентрация кальция в эквивалентах будет больше аналитической карбонатной щелочности, вычисляемой также в эквивалентах, т. е. $2m_{\text{Ca}^{2+}} > m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$. В этом случае в воде происходит преобладающее возрастание концентраций кальция и он осаждается не только с CaCO_3 , но и с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Такие ситуации характерны для многих низменных аридных регионов (Кура-Араксинская низменность, Ферганская долина и другие межгорные впадины), получающих сток маломинерализованных околонейтральных подземных вод со стороны горно-складчатых областей. В этих регионах соли, выпадающие из грунтовых вод, накапливаются в коре выветривания и почвах, образуя ряд солевых зон — ближе

к уровню грунтовых вод выпадает CaCO_3 , а вблизи поверхности почв более растворимые гипс и хлориды. Образование этих солей и их зональность в аридных регионах изучены В. А. Ковдой, А. И. Перельманом и др.

Иная последовательность формируется, когда после осаждения CaCO_3 концентрация кальция становится менее карбонатной щелочности, т. е. $2m_{\text{Ca}^{2+}} < m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$.

В этом случае возрастание концентраций $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ обгоняет рост концентраций кальция и их осаждение происходит не только в виде CaCO_3 , но и в виде Na_2CO_3 . В итоге формируется последовательность осаждения солей $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$. Происходит содовое засоление почв и коры выветривания. Такие ситуации распространены в аридных горных регионах, сложенных щелочными алюмосиликатными породами, а также в ряде низменных аридных регионов. Типичные примеры такого содового засоления известны на высокогорных плоскогорьях Восточного Памира.

Названными соединениями далеко не ограничены соли, осаждающиеся из грунтовых вод аридной зоны. В зависимости от геологических и геохимических ситуаций, происходит отложение различных соединений более редких элементов — бора, стронция, селена, урана, йода, азота. Так, в районах бороносных геологических структур подземные воды обогащены бором и из них откладываются кальциевые бораты — иньбит $\text{CaB}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также и натриевые бораты — боронатрокальцит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др. В наиболее аридных ситуациях формируются соли йода $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, нитраты NaNO_3 и др.

Не менее важным для осаждения твердой фазы и соответственно для формирования минерализованных подземных вод является процесс вымораживания в районах многолетнемерзлых пород. Вымораживание, так же как и испарительное концентрирование, ведет к удалению молекул H_2O (в данном случае в твердую фазу льда). Это соответственно приводит к кристаллизации солей и увеличению минерализации меж- и подмерзлотных подземных вод. Общая последовательность отложения солей при вымораживании такая же, как и при испарительном концентрировании, но имеются и некоторые особенности.

При вымораживании маломинерализованных подземных вод с минимальными содержаниями кальция, особенно в закрытой межмерзлотной системе, отложение солей обычно завершается стадией садки Na_2CO_3 . При этом формируются минерализованные щелочные воды $\text{HCO}_3(\text{CO})_3\text{-Na}$ состава.

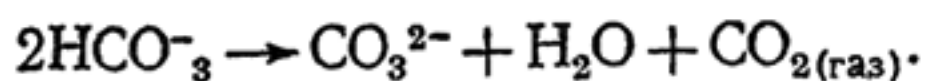
При вымораживании подземных вод повышенной минерализации или подземных вод, содержащихся в засоленных породах (например, вблизи берега океана), когда они содержат

высокие концентрации SO_4^{2-} их метаморфизация происходит по обычной схеме $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}$. При этом минерализация подземных вод может увеличиваться до 100 г/л и более. Такая метаморфизация подземных вод может привести к образованию в твердой фазе сульфатов и даже хлоридов.

Формирование пересыщенных растворов, вследствие изменения температуры и давления. Если подземные воды формировались в условиях высоких температур, то их поступление в зону меньших температур (например, при выходе на поверхность) приводит их в состояние пересыщения по тем соединениям, растворимость которых при высоких температурах больше, чем при низких. Так, растворимость боратов натрия при изменении температуры от ~ 0 до 100°C изменяется от ~ 1 до десятков граммов на литр и поэтому при выходе термальных бороносных углекислых вод и высокотемпературных бороносных эксгаляций на поверхность формируются грандиозные скопления минералов — боратов. Такие отложения, известные в Италии, Турции, Тибете, Андах являются крупнейшими месторождениями бора.

Изменение давления не оказывает прямого воздействия на растворимость солей — его влияние косвенное через дегазацию подземных вод, приводящую к изменению геохимической среды подземных вод. Такие явления особенно характерны для подземных вод, содержащих CO_2 и особенно для углекислых минеральных вод. Растворимость CO_2 в воде при 10°C и давлении 0,1 МПа составляет $\sim 1,2$ г/л, а при давлении 5 МПа она возрастает до ~ 60 г/л. Поэтому при выходе углекислых вод на поверхность происходит самопроизвольный переход растворенной CO_2 в газовую фазу и это ведет к резкому уменьшению концентраций растворенной свободной CO_2 в воде. В результате концентрация $\text{CO}_{2(\text{своб})}$ оказывается меньшей, чем это необходимо для равновесия с тем содержанием HCO_3^- , которое имеется в углекислой воде (см. раздел 6.1.2).

Эти содержания HCO_3^- оказываются избыточными по отношению к новым меньшим концентрациям $\text{CO}_{2(\text{своб})}$, они не обеспечиваются этими новыми концентрациями. В итоге избыточная часть HCO_3^- преобразуется в CO_3^{2-} :



Если подземные воды содержали кальций, то увеличение концентраций CO_3^{2-} вызывает пересыщение воды по CaCO_3 , при этом чем большей была первоначальная концентрация HCO_3^- , тем большим при прочих равных условиях оказывается пересыщение. Последующая реакция $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$ дает основу для формирования в очагах разгрузки углекислых вод так называемых *травертинов*. Этот продукт деятельности углекислых вод распространен в альпийских структурах зем-

ной коры. На травертинах построены многие города Кавказа, Аппенин и других регионов, они широко используются в качестве строительного материала.

Формирование пересыщенных растворов вследствие окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные процессы приводят к образованию переменновалентными элементами соединений различной растворимости. Так, окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и последующий гидролиз $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3^0 \rightarrow Fe(OH)_3(ТВ)$, происходящие при выходе подземных вод с низкими значениями Eh на поверхность, приводят к быстрому пересыщению таких вод по $Fe(OH)_3$ и к образованию в зонах выходов этих вод гидроксидов железа. Аналогичный процесс осаждения гидроксидов железа происходит в аэрированных прифилтровых зонах скважин и других коммунальных механизмах.

Большое значение имеют процессы восстановления. Так, восстановление урана с 6- до 4-валентного состояния $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$ приводит к осаждению его гидроксида ($IP_{U(OH)_4} 10^{-52}$) с последующим преобразованием ее в диоксид урана UO_2 . Такой процесс восстановления является причиной формирования так называемых гидрогенных месторождений урана, формирующихся в результате деятельности подземных вод.

Мы рассмотрели только наиболее выраженные природные ситуации образования пересыщенных растворов. В реальности причины образования таких пересыщенных растворов многообразнее. Они могут объединять разные процессы в различной последовательности. Так, при смешении HCO_3^- -Na фтороносных вод с кальциевыми рассолами происходит относительно простой процесс образования пересыщенных по CaF_2 растворов и образование флюорита из этих растворов. Но могут происходить и более сложные сочетания процессов. Так, биохимическое восстановление $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$ в подземных водах и последующее смешение таких сульфидных вод с рассолами, содержащими высокие концентрации Zn, Pb и других халькофильных элементов, приводят к образованию пересыщенных по ZnS , PbS и др. растворов и к образованию ими различных сульфидов.

6.2.3. Устойчивость пересыщенных подземных вод и метастабильные состояния

Рассмотрим диаграмму состояний растворов в координатах «концентрация — температура» (рис. 6.16). Из этой диаграммы следует, что в водах между стабильными (ненасыщенными) состояниями, когда кристаллизация невозможна, и лабильными состояниями, когда кристаллизация обязательна, существу-

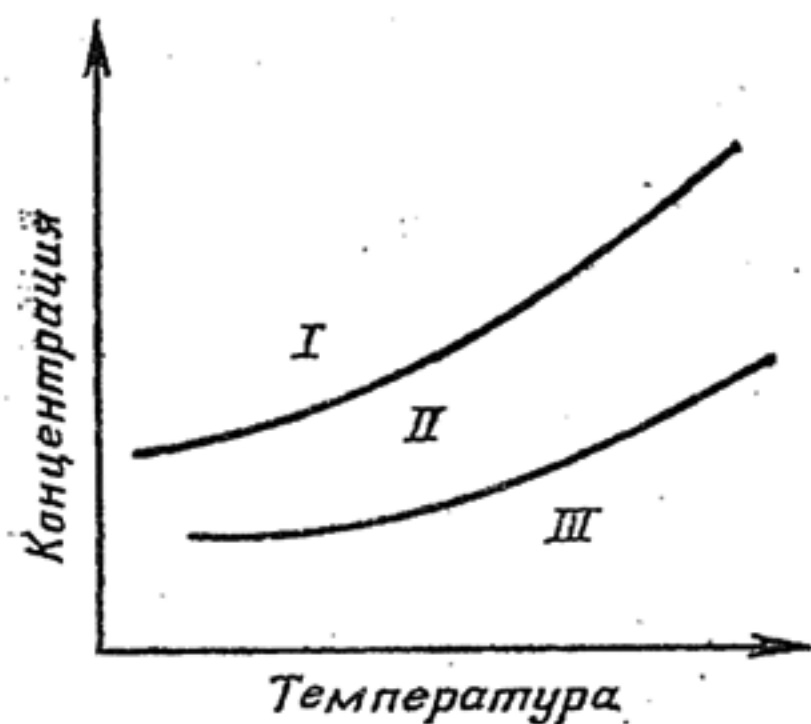


Рис. 6.16. Диаграмма состояний раствора: I—III — области соответственно лабильных, метастабильных и стабильных состояний

ет область метастабильных состояний. *Метастабильное состояние* — это состояние раствора, не являющееся термодинамически устойчивым, но способное длительно сохраняться во времени. Иными словами, это область устойчивых пересыщений подземных вод.

Верхняя граница метастабильности представляет собой границу предельных пересыщений при данных температурах. Концентрации веществ в растворах, находящихся в метастабильных состояниях, превышают растворимость, но эти растворы, находясь в стадии скрытой кристаллизации, являются относительно устойчивыми. Важно знать, что такие метастабильные состояния, характеризующиеся различной степенью пересыщения, широко распространены в гидрогеохимических системах.

Так, при рН более 7 многие подземные воды уже оказываются пересыщенными по карбонату кальция (см. рис. 6.7). Степень пересыщения характеризуется коэффициентом пересыщения $r = C/C_n$ (где C — концентрации вещества в растворе; C_n — растворимость при данной температуре).

Аналогично при оценке степени пересыщения подземных вод по труднорастворимым соединениям используют отношение произведения активностей соответствующих свободных ионов в растворе к термодинамическому значению произведения растворимости соединения. Например, для кальцита

$$r = (a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}) / \text{ПР}_{CaCO_3}$$

Коэффициент пересыщения подземных вод по отдельным соединениям может достигать $n \cdot 100$. Степень пересыщения зависит от свойств данного вещества и особенностей химического состава подземных вод.

Чем больше энергия гидратации компонентов, тем труднее частицы объединяются в зародыши и тем больше вероятность образования ими пересыщенных растворов. Поэтому соли, образующие кристаллогидраты (кристаллы, включающие молекулы воды), способнее к образованию пересыщенных растворов.

Весьма значительным пересыщением характеризуются подземные воды по $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (госларит), $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ (бутит), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (мелантерит) и др.

В то же время пересыщенные растворы образуют и многие малорастворимые соединения. Так, коэффициент пересыщения подземных вод $BaSO_4$, $PbSO_4$ может достигать $n \cdot 100$.

6.3. СОРБЦИЯ И ИОННЫЙ ОБМЕН

Сорбцией называют процесс избирательного поглощения газов и растворенных веществ твердой фазой. При сорбции концентрация веществ в пограничной области становится больше, чем внутри смежных фаз. Причиной возникновения сорбции являются физические и химические процессы, происходящие на границе раздела фаз. Поэтому сорбция тем больше, чем большую поверхность имеет твердая фаза.

Различают *адсорбцию* — процесс поглощения вещества поверхностью твердой фазы и *абсорбцию* — поглощение всем ее объемом. Сорбирующую твердую фазу называют *сорбентом*, а вещество, которое сорбируется *адсорбатом*. Сорбция может быть физической и химической.

Физическая сорбция обусловлена электростатическими силами, а также силами молекулярного притяжения адсорбата (вад-дер-ваальсовы силы). При физической сорбции сорбируемое вещество сохраняет свою химическую индивидуальность. Такая сорбция обратима, она обычно сопровождается процессом десорбции, вызванным стремлением частиц к равномерному распределению. В связи с этим в системе «твердая фаза — раствор» существует динамическое равновесие между количеством адсорбируемых и десорбируемых частиц в единицу времени. Физическая сорбция уменьшается с повышением температуры и увеличивается с ростом давления и концентрации частиц адсорбата.

Химическая сорбция — это такой процесс взаимодействия между сорбентом и адсорбатом, который сопровождается химической реакцией, приводящей к образованию поверхностного химического соединения между ними. При этом кристаллическая решетка сорбента разрушается и образуется новое поверхностное химическое соединение. Так, при химической сорбции иона WO_4^{2-} соединениями кальция образуется новое химическое вещество $CaWO_4$. Хемосорбция — это необратимый в химическом смысле процесс, который может с поверхности распространяться на весь объем сорбента.

В зависимости от форм сорбируемого вещества различают *молекулярную сорбцию*, когда сорбируются молекулы неэлектролита, и *ионную*, когда сорбируются отдельные ионы электро-

литов. И, наконец, сорбция может быть положительной и отрицательной. При *положительной сорбции* сорбируется растворенное вещество — его молекулы и ионы. *Отрицательная сорбция* заключается в сорбции поверхностью сорбента самого растворителя, в нашем случае она заключается в сорбции молекул самой воды H_2O . Такая сорбция ведет к образованию на частицах сорбента пленок связанной воды. Отрицательная сорбция имеет максимальное геохимическое значение при взаимодействии маломинерализованных вод с сухой дисперсной твердой фазой.

Для познания процессов, происходящих при формировании химического состава подземных вод, важнейшее значение имеет ионная сорбция. При такой сорбции способность иона сорбироваться определяется энергией гидратации иона. Чем меньше энергия гидратации иона, тем больше его способность к электростатической сорбции. Поэтому способность ионов при одинаковой валентности сорбироваться возрастает с уменьшением энергии их гидратации. В этом отношении одновалентные положительные ионы образуют ряд $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, двухвалентные — $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, одновалентные отрицательные — $I^- > Br^- > Cl^- > F^- > OH^-$. В связи с этим, чем больше заряд иона, тем лучше он сорбируется, т. е. $Me^{3+} > Me^{2+} > Me^+$.

Физическая адсорбция протекает очень быстро и поэтому при сорбционных процессах системы «твердая фаза — раствор» быстро достигают состояния динамического равновесия. Такое равновесие достигается за несколько часов или суток. При количественной характеристике таких адсорбционных равновесий используют изотермы адсорбции, которые связывают определенными зависимостями и уравнениями количество адсорбированного вещества с его концентрацией в растворе при постоянной температуре (рис. 6.17).

Из изотермы адсорбции, показанной на рис. 6.17, следует, что с ростом концентрации вещества в растворе (C) количество адсорбированного твердой фазой вещества (q) приближается к постоянному значению. Это означает установление равновесного распределения адсорбируемого вещества между твердой и водной фазами. В зависимости от минерализации растворов, взаимодействующих с адсорбирующей твердой фазой, используют различные виды и уравнения изотермы адсорбции. Если адсорбция происходит из подземных вод очень малой минерализации, используют изотерму Генри $q = K_{ад}C$ (где q — количество адсорбированного вещества; C — концентрация раствора; $K_{ад}$ — коэффициент Генри или константа адсорбции). В таком выражении изотерма адсорбции Генри представляет прямую наклонную линию, наклон которой зависит от значений константы адсорбции.

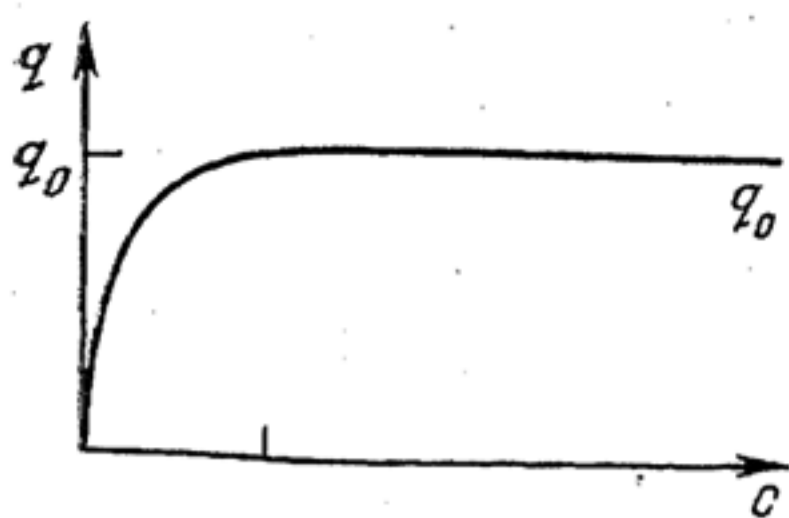


Рис. 6.17. Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра

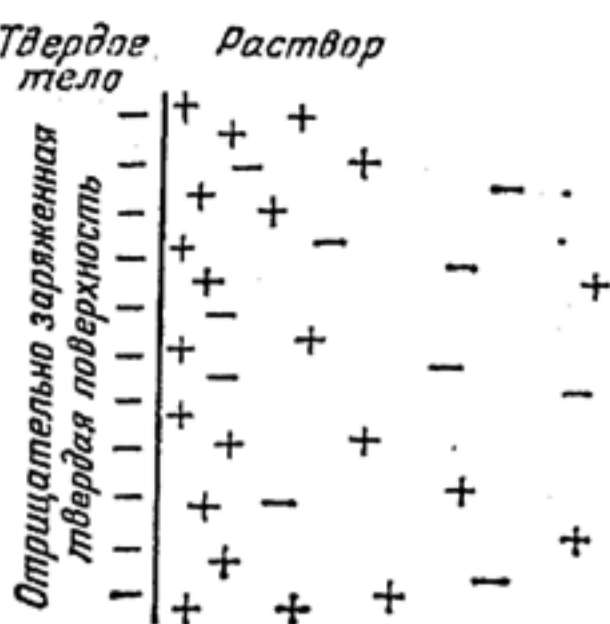
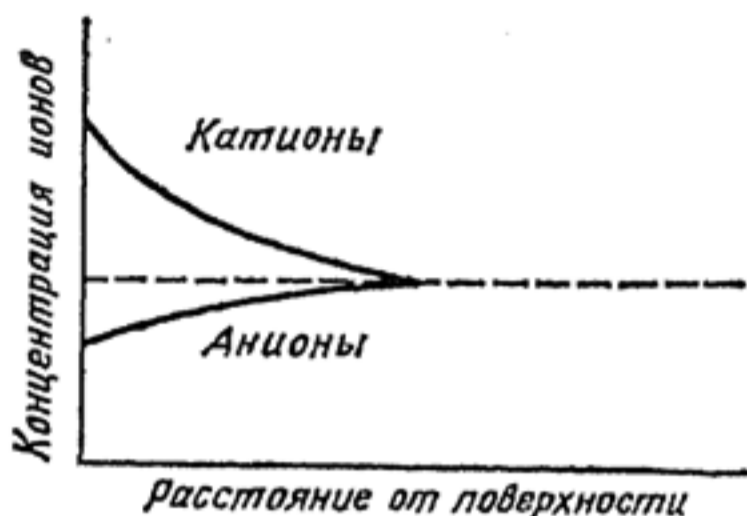


Рис. 6.18. Упрощенная схема двойного электрического слоя, в котором избыточный отрицательный заряд на поверхности твердого тела компенсируется избыточной концентрацией катионов в растворе близ поверхности раздела «твердое тело — раствор» [10]



При анализе адсорбции из более минерализованных подземных вод используют изотерму адсорбции Ленгмюра

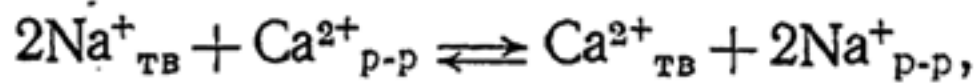
$$q' = \frac{b_1 C}{1 + b_2 C}$$

где q' — количество адсорбированного вещества; C — концентрация раствора; b_1 и b_2 — постоянные, характеризующие данный сорбционный процесс. В большинстве случаев адсорбция веществ твердой фазой из реальных подземных вод подчиняется адсорбционной изотерме Ленгмюра (см. рис. 6.17).

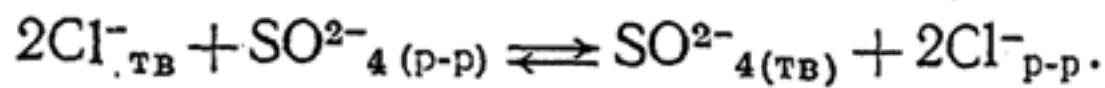
В результате адсорбционных процессов в гидрогеохимических системах поверхность твердой фазы, взаимодействующей с подземными водами, оказывается заряженной катионами и анионами. При взаимодействии такой заряженной твердой фазы с водами иного химического состава происходит самопроизвольный процесс обмена ионов в соответствии с их химическими потенциалами в твердой и жидкой фазах. Такой процесс называется *ионным обменом*. Это самопроизвольный и обратимый обмен между разными фазами гидрогеохимической системы, который не приводит к изменениям в кристаллической структуре твердой фазы. Физико-химическая сущность ионного обмена становится понятной из определения двойного электрического слоя (ДЭС). *Двойной электрический слой* — это электрическая система, состоящая из пространственно разделенных зарядов противоположного знака, возникающая на границе твердой и жидкой фаз (рис. 6.18). Он состоит из двух

частей — внутреннего слоя, определяемого зарядом частиц твердой фазы, и внешнего, содержащего противоположно заряженные ионы, компенсирующие заряд частиц твердой фазы. Ионному обмену подвержены ионы внешнего слоя.

По знаку зарядов противоионов различают *катиониты*, (положительный заряд и катионный обмен) и *аниониты* (отрицательный заряд и анионный обмен). Примером катионного обмена может быть реакция



а примером анионного обмена — реакция



Так как сорбционная система «твердая фаза — раствор» в любой момент должна быть электронейтральной, обмен ионов происходит в эквивалентных стехиометрических соотношениях. Он подчиняется закону действующих масс и имеет константы. Так, для указанной реакции катионного обмена константа обмена равна

$$K_{\text{к}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}_{\text{ТВ}}} a^2_{\text{Na}^+_{\text{Р-Р}}}}{a_{\text{Ca}^{2+}_{\text{Р-Р}}} a^2_{\text{Na}^+_{\text{ТВ}}}},$$

а для указанной реакции анионного обмена

$$K_{\text{а}} = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}_{\text{ТВ}}} a^2_{\text{Cl}^-_{\text{Р-Р}}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}_{\text{Р-Р}}} a^2_{\text{Cl}^-_{\text{ТВ}}}}.$$

Важно, что ионный обмен в гидрогеохимических системах протекает с высокими скоростями и поэтому при анализе гидрогеохимических явлений его можно считать равновесным процессом.

Кинетика ионного обмена определяется диффузионными процессами, при этом в гидрогеохимических системах более значимыми являются ионообменные процессы, протекающие по внешнедиффузионному механизму. Это означает, что скорость ионообменных процессов в гидрогеохимических системах находится в прямой зависимости от скорости движения подземных вод.

Мерой способности пород к сорбционным и ионообменным эффектам является величина *активной поверхности*. Поэтому при характеристике способности пород к сорбции и ионному обмену используют такие понятия как удельная поверхность и обменная емкость. *Удельная поверхность* — это поверхность 1 г сорбента (в м²/г). *Обменная емкость* — это концентрация ионов в сорбенте, способная к обмену (мг-экв/100 г сорбента при рН 7). Она также может быть охарактеризована количеством ионов, поглощенных какой-либо породой из 1 л раство-

ра. Количество адсорбированного вещества какой-либо породой выражают в граммах на 1 см² поверхности или в граммах на 1 г или 1 см³ адсорбента.

6.3.1. Сорбенты и ионообменники реальных гидрогеохимических систем

Типичными природными ионообменниками в гидрогеохимических системах являются минералы глин, глаукониты, цеолиты, карбонаты, гидроксиды многовалентных элементов (железа, алюминия, марганца и др.). Способность перечисленных природных минеральных образований к катионному или анионному обмену определяется значением для них так называемой *изоэлектрической точки*. Это то значение рН, при котором общий заряд поверхности минерала равен нулю. Ниже приведены изоэлектрические точки (рН) некоторых природных веществ [10]:

SiO ₂ (кварц)	2,0
SiO ₂ (гель)	1,0—2,5
Al(OH) ₃ (гиббсит)	~ 9
FeO(OH) (гётит)	6—7
Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	6,9
MnO ₂ (различные формы)	2
Каолинит	~ 3,5
Монтмориллонит	< 2,5

Приведенные данные означают, что глины (каолинит и монтмориллонит) при рН соответственно более 3,5 и более 2,5 заряжаются отрицательно и являются катионообменниками. При рН менее указанных цифр они заряжаются положительно и уже являются анионообменниками. Соответственно гидроксиды железа и алюминия в кислых средах являются анионообменниками, а в щелочных — катионообменниками. Отсюда следует, что наибольшее геохимическое значение как катионообменники в реальных гидрогеохимических системах имеют минералы глин. По величине обменной емкости эти минералы разделяют на три группы:

1. Минералы с максимальной емкостью обмена (более 80 мг-экв/100 г). К этой группе относят монтмориллонит, вермикулит, бентонит, нонтронит, бейделлит, сапонит, соконит.

2. Минералы со средней емкостью обмена (15—80 мг-экв/100 г). Это преимущественно гидрослюды, иллит.

3. Минералы с минимальной емкостью обмена (менее 15 мг-экв/100 г). Эту группу составляют минералы каолинитовой группы, галлуазит, диккит, накрит и др.

Причины такого различия в обменной емкости минералов глин заключаются в их кристаллохимических особенностях. Монтмориллонит обладает трехслойной решеткой типа 2:1. Поперечная электростатическая связь между отдельными пакетами и слоями монтмориллонита ослаблена, вследствие это-

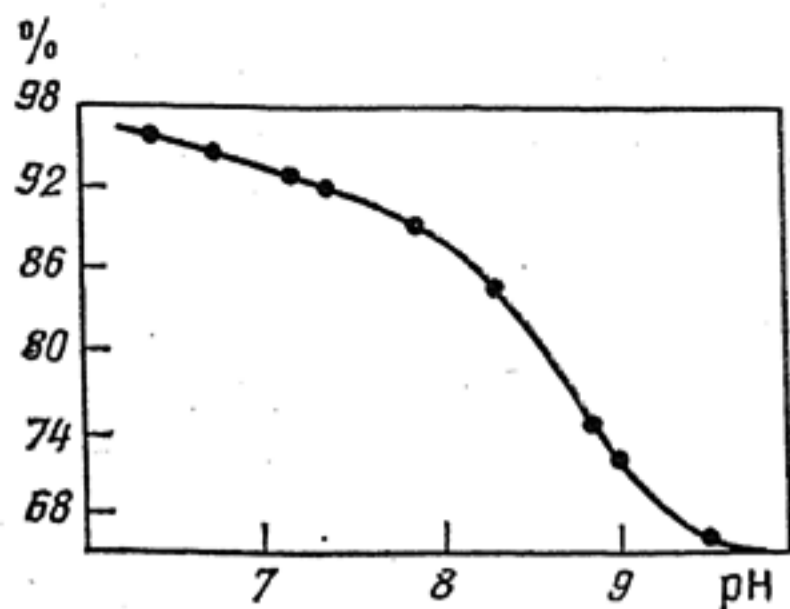


Рис. 6.19. Зависимость полноты соосаждения вольфрама с гидроксидом железа от pH раствора, % (по Ю. В. Морачевскому и Л. Г. Шипуновой)

го его решетка подвижна и внутренняя поверхность доступна для ионов разного заряда и воды. Поэтому удельная поверхность монтмориллонита велика, при этом 80% обменных позиций приходится на межслоевую внутреннюю поверхность и только 20% — на внешнюю. Минералы каолиновой группы (каолинит, галлуазит, диккит, накрит) имеют прочносвязанную двухпакетную двухслоевую решетку типа 1:1. У этих минералов имеется только внешняя поверхность сорбции, вследствие чего их обменная емкость сравнительно невелика.

Из рассмотренных ранее положений следует, что анионообменниками в гидрогеохимических системах могут быть те же минералы глин (в очень кислой среде), гидроксиды железа и алюминия (в кислых и околонеutralных средах). Так, известно, что свежееосаждающиеся гидроксиды железа, формирующиеся в зонах окисления сульфидных месторождений, активно сорбируют анионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BO_3^{3-} и др. (рис. 6.19). При увеличении pH среды до значения более 7 происходит активная десорбция этих анионов с гидроксидов железа, при этом предполагается наличие ионообменных реакций между указанными анионами и OH^- .

Мы рассмотрели общую схему способности природных минералов к катионо- и анионообменным процессам. На самом деле в реальных гидрогеохимических ситуациях эти чистые катионо- и анионообменные процессы осложняются различными побочными взаимодействиями, в результате которых комплекс элементов, участвующих в сорбционных и ионообменных взаимодействиях может быть более широким, чем это предписывается рассмотренными модельными ситуациями. Поэтому для анализа и прогноза тех элементов, которые могут участвовать в сорбционных и ионообменных взаимодействиях, используют различные эмпирические правила.

Для нас важнейшим из этих правил является *правило Панета — Фаянса*. Оно формулируется следующим образом: *компонент сорбционно соосаждается с осадком, если он образует малорастворимое соединение с противоположно заряженным ионом осадка*. При этом, чем менее растворимо это соединение,

тем более активно соосаждается элемент. Исходя из этого правила, цинк и свинец должны сорбционно соосаждаться с CaCO_3 , так как Zn^{2+} и Pb^{2+} образуют малорастворимые соединения с CO_3^{2-} , но с этим же соединением должны сорбционно соосаждаться вольфрам, молибден, фосфор, так как анионы WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} образуют малорастворимые соединения с Ca^{2+} .

6.3.2. Влияние процессов комплексообразования на сорбционные и ионообменные процессы

Суть влияния процессов комплексообразования на сорбционные и ионообменные процессы нетрудно понять из следующих положений. Мы уже отмечали, что по способности к сорбции и ионному обмену катионы и анионы образуют следующие ряды: $\text{Me}^{4+} > \text{Me}^{3+} > \text{Me}^{2+} > \text{Me}^{+}$; $\text{A}^{4-} > \text{A}^{3-} > \text{A}^{2-} > \text{A}^{-}$. Комплексообразование в системе $\text{Me}^{n+} - \text{A}^{m-}$ приводит к образованию соединений с меньшим и даже противоположным зарядом. Например, в системе $\text{Be}^{2+} - \text{F}^{-}$ образуется ряд Be^{2+} , BeF^{+} , BeF_2^0 , BeF_3^{-} , BeF_4^{2-} . Поэтому с ростом концентраций F^{-} способность бериллия к сорбции и катионному обмену уменьшается в ряду $\text{Be}^{2+} > \text{BeF}^{+} > \text{BeF}_2^0$. Таким образом, комплексообразование уменьшает концентрацию катионов, способных к обмену, хотя общая суммарная аналитическая концентрация элемента в подземных водах не изменяется. Понятно, что чем прочнее комплексные соединения какого-либо элемента-комплексообразователя с какими-либо лигандами, тем меньше становится его способность к катионному обмену и тем сильнее происходит десорбция его из сорбента в присутствии этих лигандов.

Но тот же процесс комплексообразования будет способствовать возрастанию сорбции компонента на анионообменниках. Для того же бериллия будет образован ряд: $\text{BeF}_4^{2-} > \text{BeF}_3^{-} > \text{BeF}_2^0$. Следовательно, при анионном обмене эффективная концентрация компонента прямо пропорциональна концентрации лиганда. При этом, чем прочнее анионное комплексное соединение, образуемое элементом, тем сильнее происходит его сорбция на анионообменниках.

6.3.3. Вертикальная зональность сорбционных и ионообменных процессов в гидрогеохимических системах

Интенсивность сорбционных и ионообменных процессов различна в разных вертикальных зонах земной коры. Она максимальна в корях выветривания с их маломинерализованными водами и минимальна в нижних водоносных горизонтах, содержащих минерализованные подземные воды и рассолы (рис.

Обменная емкость, ммоль/л

20 40

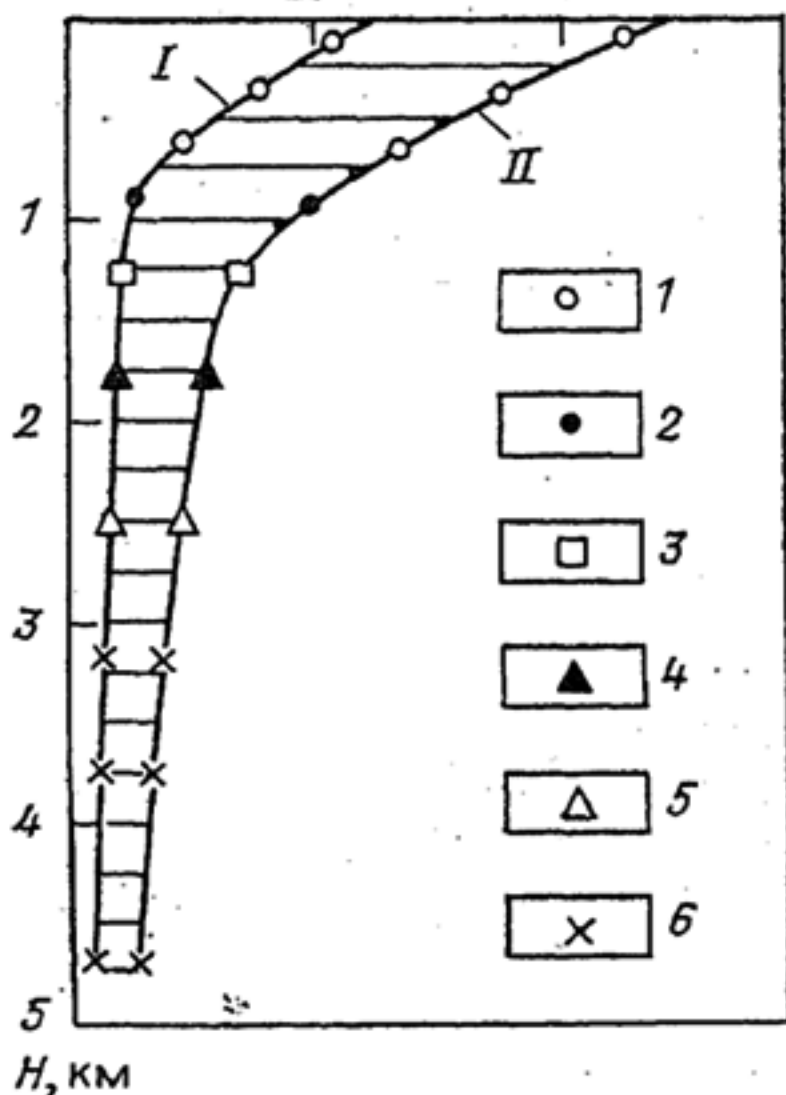


Рис. 6.20. Изменение обменной емкости песчаников (кривая I) и аргиллитов (кривая II) с глубиной их залегания (Волго-Уральский бассейн, материалы В. Г. Полова).

Породы: 1 — верхнепермские (кора выветривания); 2 — среднекаменноугольные; 3 — нижнекаменноугольные; 4 — девонские; 5 — силурийские; 6 — позднепротерозойские

6.20). В корях выветривания верхних горизонтов земной коры происходят постоянное обновление и образование новых сорбентов с высокими сорбционными емкостями (различные новообразованные глины, гидроксиды железа и марганца, карбонаты кальция и др.). Сорбционные системы в таких ситуациях находятся в условиях постоянно изменяющихся градиентов химического потенциала в системах «подземная вода — порода», вызываемых вариациями химического состава подземных вод и изменением скоростей их движения. Эти системы являются неравновесными с постоянно обновляющимися возможностями для сорбции и ионного обмена. Реальная сорбционная емкость новообразований кор выветривания может быть очень велика — десятки и сотни миллиграммов-эквивалентов на 100 г. Поэтому в верхних водоносных горизонтах земной коры геохимическое влияние сорбционных и ионообменных процессов на формирование химического состава подземных вод (особенно для их микрокомпонентного состава) велико.

В нижних водоносных горизонтах, содержащих напорные минерализованные воды и рассолы, многие гидрогеохимические системы находятся в состояниях химического равновесия, градиенты химического потенциала в таких системах отсутствуют. Сорбционная емкость первичных сорбентов и ионообменников в этих ситуациях уже заполнена, а новые сорбенты в этих ситуациях не образуются. Поэтому сорбционные и ионообменные процессы в нижних горизонтах земной коры могут приобретать геохимическое значение только в тех случаях, когда в системе «во-

да — порода» возникают новые градиенты химического потенциала, вызываемые изменениями химического состава подземных вод или осаждением из них новых минеральных новообразований, являющихся сорбентами.

6.4. БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

6.4.1. Гидрогеохимические последствия деятельности микроорганизмов

Биохимические процессы связаны с деятельностью микроорганизмов. Для формирования химического состава подземных вод их деятельность имеет два важнейших последствия.

Ускорение окислительно-восстановительных процессов. Так, вне деятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов химическое восстановление $S^{6+}(SO_4^{2-}) \rightarrow S^{2-}(H_2S)$ при невысоких температурах (менее $100^\circ C$) невозможно, поскольку энергия связи серы и кислорода в SO_4^{2-} чрезвычайно велика. Но сульфатредуцирующие бактерии, отбирающие кислород у сульфатов и использующие при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или органические вещества, достаточно быстро это восстановление производят. В результате образуется сероводород H_2S и продукты его диссоциации HS^- и S^{2-} . Для большей части подземных вод иных путей образования этих веществ, кроме микробиологического, нет. С помощью деятельности микроорганизмов также интенсифицируются процессы окисления сульфидных руд, нитрификации, денитрификации и др.

Ввод в действие различных потенциалз задающих систем и активизация деятельности этих новых систем. В результате своей жизнедеятельности микроорганизмы потребляют и выделяют вещества, являющиеся окислителями и восстановителями. Поэтому деятельность микроорганизмов является мощным потенциалз задающим фактором. Так, при деятельности железooksисляющих бактерий в кислые подземные воды переходят значительные массы Fe^{3+} и это вводит в действие потенциалз задающую систему железа, которая при резком увеличении концентрации Fe^{3+} в соответствии с формулой Нернста приводит к резкому увеличению Eh подземных вод. При деятельности сульфатредуцирующих бактерий в подземных водах увеличиваются концентрации различных форм сульфидной серы (H_2S , HS^- , S^{2-}). В результате этого в действие вводится потенциалз задающая система серы ($S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2e^-$) и поскольку в этой системе увеличиваются концентрации восстановленных форм, окислительно-восстановительный потенциал подземных вод в соот-

ветствии с формулой Нернста соответственно снижается. Аналогичная ситуация, ведущая к резкому снижению окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, создается при деятельности водородобразующих микроорганизмов. В этом случае вводится в действие система водорода ($\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + e^-$) и поскольку в этой системе увеличиваются концентрации восстановленной формы водорода окислительно-восстановительный потенциал подземных вод снижается.

Итак рассмотрены общие основы влияния деятельности микроорганизмов на химический состав подземных вод. Теперь рассмотрим конкретные процессы, вызываемые деятельностью микроорганизмов и, которые являются важными для формирования химического состава подземных вод. Главными среди них являются процессы окисления сульфидных руд, а также сульфатредукции, нитрификации, нитратредукции и денитрификации.

6.4.2. Влияние деятельности микроорганизмов на окисление сульфидных минералов

Известно, что в зонах окисления сульфидных месторождений происходят реакции окисления сульфидных минералов. Например, реакция окисления пирита $\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3,5\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и далее $4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

В результате таких окислительных реакций в подземных водах увеличиваются концентрации окисленных форм элементов (Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+ и др.), соответственно растет окислительно-восстановительный потенциал (до +860 мВ) и снижается рН (до значений менее 2).

Окисление сульфидных минералов может происходить как обычным химическим путем с помощью кислорода, содержащегося в подземных водах, так и вследствие микробиологических процессов. Очень важно, что в случае микробиологического окисления сульфидов (сравнительно с его химическим окислением) скорость процесса окисления увеличивается в несколько десятков раз, а концентрации окисленных форм элементов — в несколько раз. Типичным и важнейшим микроорганизмом, который осуществляет окисление сульфидных минералов является *Thiobacillus ferrooxidans*. Этот микроорганизм относится к хемиавтотрофам, т. е. организмам способным строить свое тело из CO_2 , используя химическую энергию, выделяющуюся при окислении неорганических веществ. В данном случае энергия получается от окисления закисного железа.

Содержание *Thiobacillus ferrooxidans* в подземных водах зоны окисления сульфидных месторождений достигает 10^5 — 10^8 клеток в 1 мл воды. Eh—рН условия наиболее активной деятельности этого микроорганизма имеют поле, ограниченное

значениями рН менее 4 и Eh более 500 мВ, поэтому в пределах рудных месторождений первая стадия окисления часто является химической. Но при достижении указанных значений рН и Eh запускается микробиологический механизм процесса окисления и этот процесс резко активизируется. С этого момента процесс микробиологического окисления сульфидных минералов в пределах рудного месторождения становится основным. Известно, что из каждых 5 т серной кислоты, образующейся в пределах сульфидного месторождения, 4 т образуются микробиологическим путем и только 1 т — в результате химического окисления. Именно на микробиологической стадии окисления сульфидных минералов в подземных водах сульфидных месторождений достигаются минимальные (менее 2) значения рН и максимальные (до +860 мВ) значения окислительно-восстановительного потенциала. Указанным микроорганизмом конечно не ограничены те микроорганизмы, которые окисляют сульфидные минералы в пределах рудных и угольных месторождений. Состав этих микроорганизмов достаточно широкий и результаты их деятельности приведены в специальной литературе.

Процесс микробиологического окисления сульфидных минералов на рудных месторождениях происходит не только в естественных условиях. В настоящее время на этих месторождениях он искусственно вызывается с помощью различных инженерных мероприятий для извлечения железа, меди, цинка, свинца и других элементов из бедных сульфидных руд, эксплуатация которых обычными традиционными методами нерентабельна.

6.4.3. Влияние деятельности микроорганизмов на процессы сульфатредукции

Такие процессы протекают с помощью сульфатредуцирующих бактерий, отбирающих кислород у сульфатов и использующих при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или органическое вещество. В зависимости от используемого энергетического материала выделяют автотрофную $[\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}]$ и гетеротрофную $[\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C}_{\text{орг}} = \text{S}^{2-} + 2\text{CO}_2]$ сульфатредукции. При гетеротрофной сульфатредукции могут быть использованы разнообразные органические вещества: глюкоза, ацетат, лактат, формиат, этанол. Эти вещества в настоящее время широко распространяются в загрязненных подземных водах и поэтому такие воды предоставляют широкие возможности для протекания процессов сульфатредукции. Возможность использования сульфатредуцирующей микрофлорой широко распространенных в подземных водах фульво- и гуминовых кислот ограничена. Они достаточно

сложны для сульфатредуцирующих микроорганизмов. Для использования этих веществ в процессах сульфатредукции необходимы предварительная их деструкция и перевод их в формы, более доступные для сульфатредуцирующих микроорганизмов. Эта работа выполняется другими видами микроорганизмов. При гетеротрофной сульфатредукции бактерии используют органическое вещество не только подземных вод, но и водовмещающих осадочных пород. Поэтому подземные воды с максимальными концентрациями сероводорода всегда формируются в осадочных (особенно карбонатных и гипсовых) породах. Содержание H_2S в подземных водах, формирующихся в таких породах, достигают 3,5 г/л.

Геохимический эффект гетеро- и автотрофной сульфатредукции различен. При автотрофной сульфатредукции рН среды повышается, поскольку $S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$ и это ведет к смещению карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} , в результате чего из подземных вод осаждается $CaCO_3$. При гетеротрофной сульфатредукции происходит уменьшение рН среды (из указанной ранее реакции следует, что образуется один анион S^{2-} и две молекулы CO_2).

В связи с этим в зонах развития гетеротрофной сульфатредукции увеличивается агрессивность подземных вод по отношению к соединениям кальция и растворяются карбонатные породы.

Сульфатредуцирующие микроорганизмы активно образуют H_2S в диапазоне рН 4—10,5 и при температуре от 0 до 80 °С. Диапазон Eh восстановления SO_4^{2-} до H_2S определяется диапазоном жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Он достаточно велик — в околонеutralной среде сульфатредукция может начинаться при Eh +180 мВ и продолжаться до Eh —400 мВ. Наибольшая численность и активность сульфатредуцирующих бактерий наблюдаются в сульфидных водах районов нефтяных и серных месторождений. Количество сульфатредуцирующих бактерий в 1 мл воды может достигать 10^4 — 10^6 клеток.

6.4.4. Влияние деятельности микроорганизмов на трансформации миграционных форм азота

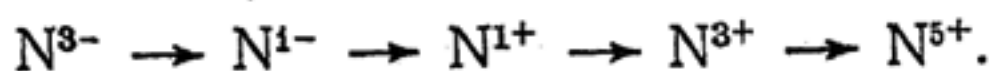
Трансформации форм азота в подземных водах связаны с процессами нитрификации, нитратредукции и денитрификации. *Нитрификация* заключается в бактериальном окислении аммония до нитрата. Различают гетеротрофную и автотрофную нитрификации. Первая осуществляется такими микроорганизмами как *Flavobacterium*, *Xanthomonas*, *Pseudomonas* и др. Ее роль может быть геохимически значимой только при высоком содержании в подземных водах органических веществ. Более

распространенной является автотрофная нитрификация, при которой бактерии используют энергию окисления неорганических веществ. В этом процессе активно участвуют микроорганизмы родов *Nitrosomanas*, *Nitrosovibrio*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* и др. [23].

Окисление аммония до нитрата — это многостадийный процесс. В суммарном виде он может быть выражен общей схемой:



При этом изменяется валентность азота в образующихся соединениях в соответствии со следующим рядом:

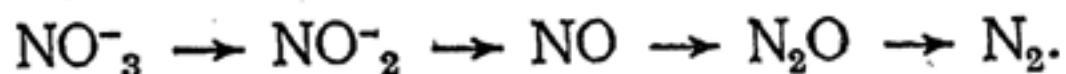


Схематично выделяют две фазы нитрификации. В первую фазу нитрификации происходит окисление аммония до нитрита $\text{NH}_4^+ + 1,5\text{O}_2 = \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, во вторую — окисление нитрита до нитрата. Эти фазы выполняются различными родами микроорганизмов.

Нитрифицирующие микроорганизмы являются аэробными микроорганизмами, они развиваются в присутствии кислорода, поэтому в общей схеме гидрогеохимической зональности их действие наиболее активно в самых верхних водоносных горизонтах, содержащих кислородные воды.

Кинетика процессов нитрификации в гидрогеохимических системах пока мало изучена. Но о скорости этого процесса можно судить по результатам исследований С. И. Кузнецова, показавших, что скорость нитрификации в водоемах с мало минерализованной водой может достигать $n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$ мг N л/сут.

Противоположно направленными являются процессы нитратредукции и денитрификации. Эти процессы ведут к восстановительному преобразованию NO_3^- в соединения, содержащие азот в низших валентностях. Более распространенным является процесс *нитратредукции*. Он заключается в восстановлении $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$. Известно не менее 45 родов микроорганизмов, которые способны осуществлять этот процесс. *Денитрификация* более сложный процесс — он заключается в ступенчатом преобразовании азотсодержащих соединений в последовательности



При этом происходит обратное изменение валентности азота в образующихся соединениях в соответствии с рядом: $\text{N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{3+} \rightarrow \text{N}^{2+} \rightarrow \text{N}^{1+} \rightarrow \text{N}^0$. Часто процесс денитрификации суммируют схемой $4\text{NO}_3^- + 5\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$. Общее число микро-

организмов, способных осуществлять процесс денитрификации также достаточно велико — их не менее 17 родов.

По данным Л. Е. Крамаренко, денитрифицирующие микроорганизмы наиболее активно развиваются в бескислородных подземных водах, начиная с Eh порядка $+200$ мВ. Число клеток денитрифицирующих микроорганизмов, присутствующих в таких азотсодержащих подземных водах, достигает $\sim 10^6$ клеток на 1 мл. На деятельность денитрифицирующих микроорганизмов большое влияние оказывает температура. По данным И. А. Бриллинг, при температуре менее 5°C подавляется деятельность этих микроорганизмов и при таких температурах NO_3^- быстро продвигается в зоне аэрации до грунтовых вод. При температурах порядка 20°C денитрифицирующие микроорганизмы наиболее активно восстанавливают нитраты и поэтому на движение нитратов в зоне аэрации к грунтовым водам накладывается своеобразный микробиологический барьер. Процесс денитрификации является геохимически чрезвычайно важным, этот процесс удаляет часть азотсодержащих соединений (особенно нитратов) из подземных вод путем образования газовой фазы (N_2O , N_2), способной уходить в атмосферу. Этот процесс — важная составная часть кругооборота азота в природе.

Контрольные вопросы

1. Почему может увеличиваться растворимость минералов и пород в кислых и щелочных подземных водах?
2. Как влияет скорость движения подземных вод на процессы растворения минералов и их кристаллизации из этих вод?
3. В чем сущность влияния температуры на процессы растворения и кристаллизации веществ в гидрогеохимических системах?
4. Возможно ли растворение в термодинамически равновесных гидрогеохимических системах?
5. Как влияет комплексообразование веществ в подземных водах на процессы растворения минералов и кристаллизации их из этих вод?
6. Для каких переменновалентных химических элементов их окисление способствует переводу в подземные воды, а для каких — препятствует? Аналогично — как влияет восстановление переменновалентных элементов на их переход в подземные воды и осаждение из этих вод?
7. В чем геохимическое различие между процессами испарительного концентрирования подземных вод и их вымораживания в районах многолетнемерзлых пород?
8. Что влияет на образование травертинов из углекислых минеральных вод?
9. Как влияют процессы комплексообразования веществ на их сорбционное осаждение из подземных вод?
10. Где лучше и активнее (в гумидной или аридной зоне) происходят сорбционное и ионообменное осаждения химических элементов из подземных вод?
11. Где активнее происходят процессы сорбционного и ионообменного осаждения — в верхних горизонтах грунтовых вод или в глубоких водоносных горизонтах?
12. Какое значение имеют сорбция и ионный обмен в изменении химического состава подземных вод?

13. В чем разница между авто- и гетеротрофной видами сульфатредукции? Как изменяется геохимическая среда подземных вод при этих видах сульфатредукции?
14. Что первично, а что вторично в сероводородных водах — сероводород или окислительно-восстановительный потенциал?
15. Возможны ли процессы сульфатредукции и нитратредукции в гидрогеохимических системах без органических веществ и вне действия микробиологических процессов?
16. К каким геохимическим последствиям приводит деятельность сульфатредуцирующих и тионовокислых бактерий?

Глава 7

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Понятие о геохимических барьерах сформулировано А. И. Перельманом. *Геохимический барьер* — это зона, в которой на коротком расстоянии происходит резкая смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов, что вызывает осаждение этих элементов в твердую фазу.

В сущности водная миграция большинства химических элементов сводится к прохождению ими через серию гомогенных и гетерогенных барьеров. В этом отношении необходимо иметь в виду два важных положения.

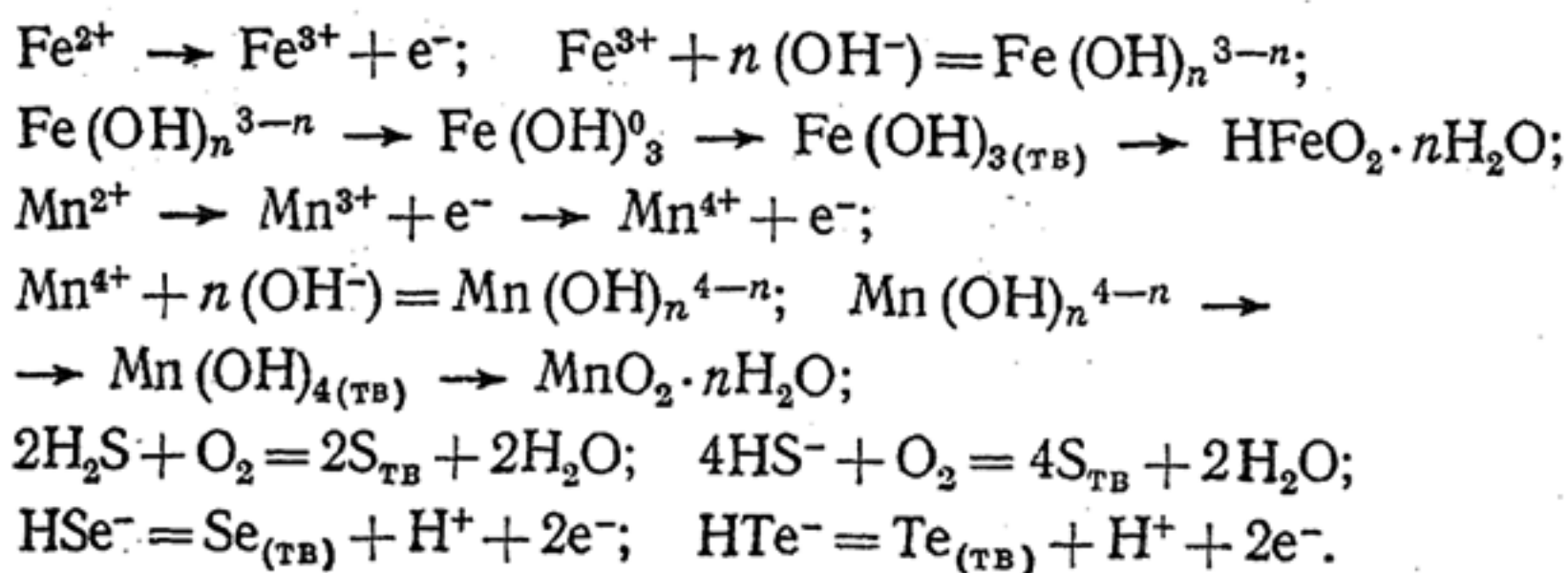
1. Геохимические барьеры возникают не только на границе разных фаз (например, на границе твердой и жидкой фаз), но и в гомогенной среде при изменении: а) $Eh-pH$ условий подземных вод и смещениях в них карбонатных, сульфидных и прочих равновесий; б) концентраций отдельных компонентов химического состава. В зависимости от геохимических особенностей конкретных геохимических барьеров изменяются концентрации определенных групп химических элементов и, что очень важно — происходит самоочищение подземных вод от этих элементов, а также осуществляется рудообразующая деятельность подземных вод.

2. Зоны и участки геохимических барьеров могут возникать не только самопроизвольно в естественных (или нарушенных) условиях формирования химического состава подземных вод, но и в результате специальных инженерно-технологических мероприятий при эксплуатации месторождений подземных вод. Это позволяет управлять качеством подземных вод [23].

7.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

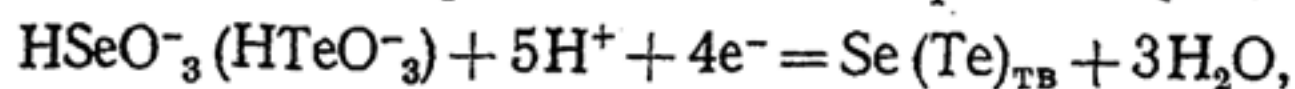
Для элементов подземных вод имеют реальное геохимическое значение следующие виды геохимических барьеров: окислительный (кислородный), восстановительный, щелочной (гидролитический и карбонатный), сульфидный, сорбционный гидроксидный и сорбционный глинистый.

Окислительный (кислородный) барьер. Сущность действия этого барьера заключается в окислительных преобразованиях более растворимых восстановленных соединений какого-либо элемента в менее растворимые окисленные. Окислительный барьер действует при смешении бескислородных и бессульфидных вод (с низкими положительными значениями $Eh = 100-250$ мВ) или сульфидных вод ($Eh < 100$ мВ) с кислородсодержащими подземными и поверхностными водами. Окислительный барьер имеет наибольшее значение для выведения в твердую фазу соединений Fe, Mn, S, Se, Te при их переходе от низковалентных восстановленных форм в окисленные формы. Принципиальные схемы такого перехода следующие:

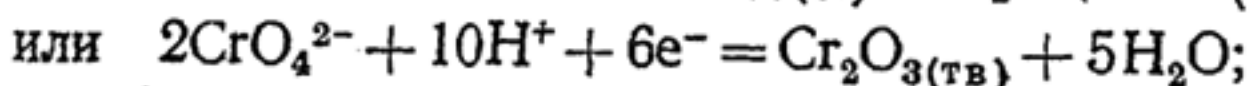
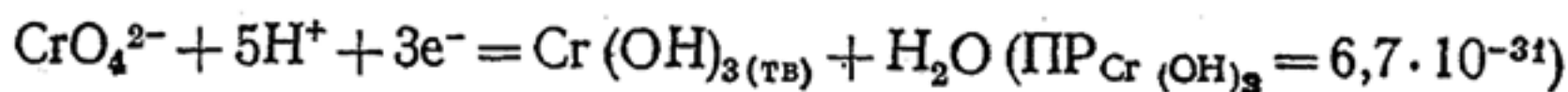


Восстановительный барьер. Действие этого барьера ведет к преобразованию более растворимых окисленных форм переменновалентных элементов в менее растворимые восстановленные. На восстановительном барьере происходит осаждение Se, Te, Cr, U. Схемы осаждения следующие:

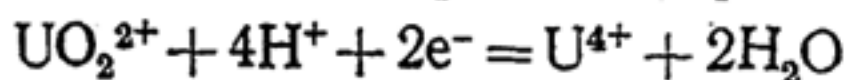
1) в околонеutralных водах при $Eh < 200$ мВ



при $Eh < 350-450$ мВ



2) в околонеutralной среде при $Eh 0 - (-150)$ мВ

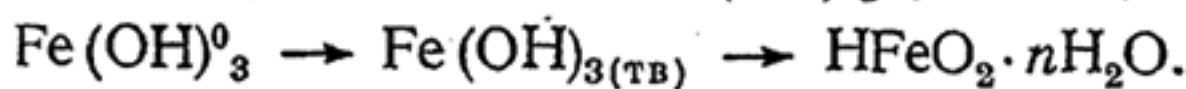
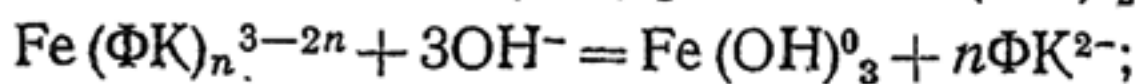
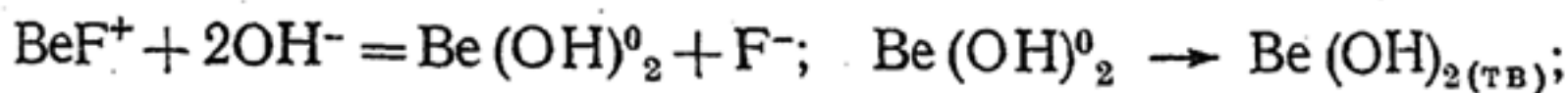


и далее $U^{4+} + 4OH^- = U(OH)_4$ с последующим образованием $UO_2(ТВ)$.

Щелочной гидролитический барьер. Этот барьер действует при увеличении рН среды. Действию щелочного барьера подвержены многие элементы-комплексообразователи, являющиеся одновременно элементами-гидролизатами (Fe, Mn, Hg, Be, Cr (III) и др.). Причина в том, что произведения растворимости многих гидроксидных соединений этих

элементов минимальны (см. табл. 2.1). Миграция большинства перечисленных элементов в подземных водах осуществляется в виде разнообразных комплексных соединений (с OH^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , ФК, ГК и т. д.).

Это комплексообразование защищает элементы от процессов гидролиза, но оно не может полностью предохранить их от этого процесса. Особенно подвержены процессам гидролитического осаждения Be, Hg, Cr (III), Fe (III), Mn (III, IV), имеющие относительно слабую устойчивость комплексных соединений со многими из названных лигандов и минимальные произведения растворимости гидроксидов. Типичные схемы гидролитического осаждения элементов:



Щелочной гидролитический барьер бессилён перед элементами — гидролизатами, являющимися аниогенными элементами-комплексообразователями (титан, ниобий и др.). Несмотря на очень низкие ПР гидроксидов ($< 10^{-40}$), они характеризуются высокой устойчивостью комплексных соединений с анионами-лигандами щелочных вод (CO_3^{2-} , F^- , OH^- и др.) и к тому же при высоких рН подземных вод проявляют свойство амфотерности.

Щелочной карбонатный барьер. Действие этого барьера основано на образовании труднорастворимых карбонатов катиогенных элементов и элементов-комплексообразователей. Эти элементы имеют минимальные значения $\text{ПР}_{\text{MeCO}_3}$. Геохимический щелочной карбонатный барьер пространственно связан с щелочным гидролитическим барьером, поскольку увеличение концентраций в подземных водах анионов CO_3^{2-} и OH^- взаимосвязано. Наиболее подвержены щелочному карбонатному барьеру двухвалентные катиогенные элементы и слабые элементы-комплексообразователи (Fe, Mn, Co). Простые катионные формы этих элементов прямым образом реагируют с CO_3^{2-} и образуют малорастворимые соединения типа MeCO_3 . Более сложным является поведение на щелочном карбонатном барьере активных элементов-комплексообразователей (Cu, Pb и др.). Комплексообразование этих элементов имеет два важных следствия:

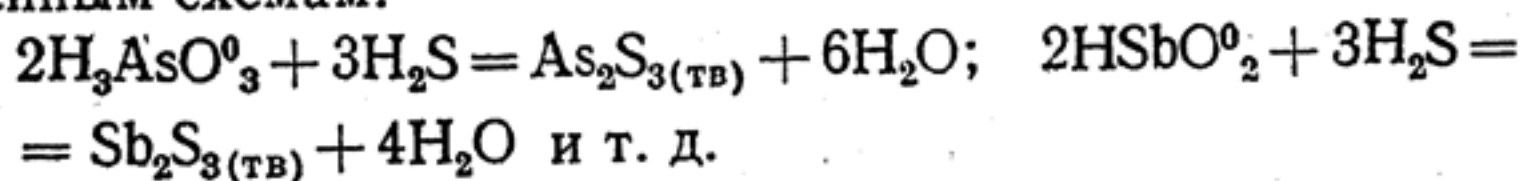
1) защита (предохранение) элементов от осаждения в виде карбонатов; подобная ситуация характерна для условий миграции Cu (II) в подземных щелочных водах с высокими концентрациями фульвокислот, с которыми она образует устойчивые комплексные соединения ($pK_{\text{CuФК}} > 10$);

2) образование на щелочном барьере, вследствие значительной устойчивости оксокомплексов, смешанных оксокарбонатных соединений типа малахита $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (ПР $6,8 \cdot 10^{-34}$), азурита $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (ПР $1,2 \cdot 10^{-45}$), гидроцерусита $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (ПР $1,4 \cdot 10^{-47}$).

Сульфидный барьер. Действие этого барьера основано на образовании труднорастворимых сульфидов многих 18-электронных халькофильных элементов-комплексообразователей и анионогенных элементов. Условия действия этого барьера создаются в зонах сульфатредукции, а также в зонах смешения кислородсодержащих ($E_h > 250$ мВ) и бескислородных ($E_h 100-250$ мВ) вод с крупными массами сульфидных вод.

На сульфидном барьере осаждаются многие халькофильные элементы-комплексообразователи (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Hg) и халькофильные анионогенные элементы (Mo, As, Sb). Произведения растворимости их сульфидов имеют неизмеримо меньшие значения, чем значения констант устойчивости большинства образуемых ими комплексных соединений. Поэтому образование большинства комплексных соединений может кинетически замедлить процесс осаждения халькофильных элементов на сульфидном барьере, но полностью устранить это осаждение, такое комплексообразование не может. Образование сульфидов всех двухвалентных элементов-комплексообразователей при избытке сульфидной серы в околонеutralных средах происходит по единым схемам: если элемент находится в простой катионной форме, происходит обычная реакция $\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{MeS}_{(\text{тв})}$, если элемент находится в воде в виде комплексного соединения, происходят реакции разрушения таких комплексных соединений $\text{MeCO}_3^0 + \text{S}^{2-} = \text{MeS} + \text{CO}_3^{2-}$; $\text{Me}(\text{Cl})_n^{2-n} + \text{S}^{2-} = \text{MeS} + n\text{Cl}$. Исключение составляют гидросульфидные комплексные соединения $\text{Me}(\text{HS})_n^{2-n}$, которые могут препятствовать образованию сульфидов. При образовании таких комплексных соединений осаждение не может быть полным. Разрушение этих соединений и образование сульфидов происходит при снижении pH среды, например, $\text{Zn}(\text{HS})_3^- + \text{H}^+ = \text{ZnS}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{S}$.

Иными путями идет образование сульфидов анионогенных элементов (Mo, As, Sb). Основными формами этих элементов в бессульфидных водах являются: HMoO_4^- , MoO_4^{2-} ; H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} ; SbO_3^- , HSbO_2^0 , $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$. Образование сульфидов из этих форм происходит по следующим приближенным схемам:



Сорбционный гидроксидный барьер. Свежеосажденные гидроксиды поливалентных элементов являются

эффективными сорбентами, очищающими подземные воды от многих элементов-комплексообразователей и анионогенных элементов. Среди них особо важное значение для нас имеют гидроксиды железа, марганца, алюминия. Функциональными первичными ионообменными группами гидроксидов являются H^+ и OH^- , которые в дальнейшем заменяются другими ионами, способными к обмену. При образовании гидроксидов их сорбционная емкость велика, по мере их старения она уменьшается. Сорбция ионов гидроксидами обычно обратима, но в ряде случаев она не полностью обратима вследствие процессов хемосорбции (например, образование $FeWO_4$ при осаждении WO_4^{2-} гидроксидом железа). Будучи амфотерными, эти гидроксиды в кислых средах сорбируют анионы, а в щелочных — катионы (см. рис. 6.19). В связи с этим в кислой среде гидроксиды поливалентных элементов наиболее активно соосаждают анионогенные элементы — вольфрам (HWO_4^- , WO_4^{2-}), мышьяк ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}), селен (HSe^- , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}), молибден ($HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}), бор ($H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} , BO_3^{3-}), ванадий ($H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-}), хром ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}), ниобий (NbO_3^-), сурьма (SbO_3^-) и др.

В щелочной среде более активно соосаждаются катионогенные элементы Ba, Sr, а также многие катионогенные комплексообразователи, миграция которых в маломинерализованных водах осуществляется в виде простых катионов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+}), а также низших оксокомплексных соединений ($MeOH^+$).

Сорбционный глинистый барьер. В обычных условиях зоны гипергенеза в присутствии маломинерализованных вод минералы глины имеют отрицательный заряд и являются типичными катионнообменниками (см. раздел 6.3). Поэтому сорбционный глинистый барьер наиболее активен в отношении катионогенных элементов (Li, Sr, Ba), а также катионогенных элементов-комплексообразователей. К ним относятся: бериллий (Be^{2+} , $BeOH^+$, BeF^+), цинк (Zn^{2+} , $ZnOH^+$), медь (Cu^{2+} , $CuOH^+$), свинец (Pb^{2+} , $PbOH^+$), кадмий (Cd^{2+} , $CdOH^+$) и т. д.

В модельных условиях полнота соосаждения элементов с катионными формами миграции глинами (особенно монтмориллонитовой группы) может достигать 95%. Принципиально это означает, что взаимодействие подземных вод с глинистой фракцией коры выветривания может привести к очищению вод от этих элементов.

Сорбционный карбонатный барьер. При своем образовании карбонаты (особенно карбонаты кальция) способны соосаждать многие элементы, мигрирующие в подземных водах в катионной и анионной формах. Это комплексный барьер, избирательность действия которого определяется правилом

Панета — Фаянса (см. раздел 6.3). В связи с малым значением произведения растворимости многих карбонатов двухвалентных элементов (Zn, Cu, Pb, Ba, Sr), эти элементы еще до образования своих карбонатов соосаждаются с карбонатами кальция. В этом основная причина их удаления из подземных вод при возрастании концентраций анионов-карбонатов в системе. В то же время, вследствие малой растворимости соединений многих анионогенных элементов с кальцием (вольфраматов, молибдатов, арсенатов, фторидов и др.), на карбонатном барьере сосаждаются вольфрам, молибден, мышьяк, фтор и многие другие анионогенные элементы. Полнота сорбции перечисленных катионо- и анионогенных элементов на карбонатном барьере достигает 100%.

Сорбционные процессы в гидрогеохимических системах осложняются процессами комплексообразования. В соответствии с изложенным, комплексообразование может усиливать, замедлять и даже предохранять элементы от сорбционных соосаждений. Возможности этих сорбционных соосаждений применительно к конкретным элементам в каждом случае должны решаться на основе знания реальных форм элементов в подземных водах.

Изучая геохимические барьеры необходимо представлять, что в природных условиях приходится иметь дело не с одним каким-либо барьером, а с совокупностью барьеров, избирательно действующих на осаждение разных групп элементов. При этом среди одновременно действующих барьеров имеются более и менее эффективные барьеры. Эффективность геохимических барьеров определяется теми геохимическими ситуациями, которые возникают при движении подземных вод.

В табл. 7.1 приведены геохимические барьеры и осаждаемые на них химические элементы.

7.2. ВЛИЯНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ НА ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ИХ РУДООБРАЗУЮЩУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Подземные воды обладают большой способностью к самоочищению. К наиболее эффективным в этом смысле барьерам относятся окислительные и гидролитические барьеры для элементов с переменной валентностью (Fe, Mn и др.), а также сорбционные — гидроксидные, глинистые, карбонатные для большинства элементов, находящихся в подземных водах в микроконцентрациях.

Особо важное значение геохимические барьеры имеют в *гидрогенном рудообразовании*. Под этим термином понимают рудообразование, происходящее при участии подземных вод. Наиболее эффективно рудообразующая деятельность подзем-

ных вод проявляется в отношении формирования месторождений железа, серы, урана. Установлена также важная роль деятельности подземных вод в отношении стратиформных сульфидных месторождений цинка и свинца.

Важнейшее значение в таком гидрогенном рудообразовании имеют окислительные и восстановительные барьеры, возникновение которых изменяет миграционные способности переменновалентных элементов. При выходе железосодержащих подземных вод с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала (преобладающая форма железа в этих водах Fe^{2+}) в зонах окислительных барьеров происходит окисление $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ и последующий гидролиз трехвалентного железа. В результате в зонах разгрузки железосодержащих подземных вод формируются гидроксиды железа, преобразующиеся в лимонитовые и гётитовые руды. На окислительном барьере в зонах разгрузки сероводородных вод, а также в зонах их смешения с кислородсодержащими водами, формируются месторождения серы (рис. 7.1). Особенно важное значение в гидрогенном рудообразовании имеют восстановительные геохимические барьеры. Классическим результатом деятельности таких барьеров является формирование гидрогенных месторождений урана.

Обобщенная схема формирования месторождений приведена на рис. 7.2. На нем показано, что в водоносном пласте последовательно в результате деятельности подземных вод формируются зона пластовой лимонитизации и зона обеления, сменяющаяся зоной уранового оруденения. Окислительно-восстановительный потенциал подземных вод в зоне пластового окисления обычно имеет значение более $+250$ мВ и это определяет окислительное осаждение железа и высокую миграционную способность урана. Содержание урана в подземных водах этой зоны составляет $n \cdot 10^{-4}$ г/л. Далее по потоку подземных вод формируется зона обеления, в которой большое значение приобретает деятельность анаэробных сульфатредуцирующих и водородобразующих микроорганизмов. Эти микроорганизмы используют органическое вещество из пород и подземных вод. В результате деятельности этих микроорганизмов окислительно-восстановительный потенциал Eh подземных вод снижается до отрицательных значений, а соединения урана из шестивалентного состояния трансформируются в четырехвалентные. [24].

Вследствие низкого значения $PR_{U(OH)_4}$ уран осаждается в твердую фазу. Таким образом, зона резкого снижения окислительно-восстановительного потенциала до отрицательных значений является восстановительным барьером для урана, где он может накапливаться до концентраций и общих количеств, представляющих промышленный интерес [6]. Схема поло-

Таблица 7.1. Геохимические барьеры и осаждаемые на них химические элементы

Геохимические барьеры	Типичные осаждаемые элементы	Миграционные формы, трансформируемые в твердую фазу	Формы осаднения
Окислительный	Комплексообразователи: Fe, Mn	Fe^{2+} , $Fe(HS)_n^{2-n}$, Mn^{2+}	$HFeO_2 \cdot nH_2O$, $MnO_2 \cdot nH_2O$
	Анионогенные: S, Se	S^{2-} , HSe^-	$S_{ТВ}$, $Se_{ТВ}$
Восстановительный	Комплексообразователи: U, Hg	UO_2^{2+} , $UO_2(CO_3)^0$, Hg^{2+} , $Hg(OH)_n^{2-n}$, $Hg(Cl)_n^{2-n}$	UO_2 , $Hg_{(ж)}$
	Анионогенные: Se, Cr	$HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}	$Se_{ТВ}$, $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$
Щелочной гидролитический	Комплексообразователи: Fe, Mn, Be, Ti	Fe^{3+} , $Fe(OH)_n^{3-n}$, $Fe(\Phi K)_n^{3-2n}$, $Mn^{3,4+}$, $Mn(OH)_n^{3,4-n}$, Be^{2+} , BeF_n^{2-n} , TiO^{2+} , $TiO(OH)_n^{2-n}$	$HFeO_2 \cdot nH_2O$, $MnO_2 \cdot nH_2O$, $Be(OH)_2$, $TiO_2 \cdot nH_2O$
	Катионогенные: Ca, Sr, Ba	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$
Щелочной карбонатный	Комплексообразователи: Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Be	Fe^{2+} , $Fe(OH)_n^{2-n}$, $Fe(\Phi K)_n^{2-2n}$, Mn^{2+} , $Mn(\Phi K)_n^{2-2n}$, Zn^{2+} , $Zn(OH)_n^{2-n}$, $Pb(OH)_n^{2-n}$, $Cu(OH)_n^{2-n}$, $Cu(\Phi K)_n^{2-2n}$, Be^{2+} , $Be(OH)_n^{2-n}$, BeF_n^{2-n}	$FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$, $PbCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

Сульфидный	Комплексообразователи: Fe, Cu, Zn, Pb	$Me^{2+}, Me(OH)_n^{2-n}, MeSO_4^0$	$FeS_2, FeS \cdot nH_2O, CuS, Cu_2S, ZnS, PbS$
Сорбционный гидроксидный: а) с максимумом осаждения в кислой среде	Аниогенные: As, Mo	$H_2AsO_4^-, HAsO_4^{2-}, H_3AsO_3^0, HMoO_4^-, MoO_4^{2-}$	As_2S_3, AsS, MoS_2
б) с максимумом осаждения в щелочной среде	Аниогенные: B, W, Mo, As, Se, P, Nb	$H_2BO_3^-, HBO_3^{2-}, BO_3^{3-}, HWO_4^-, WO_4^{2-}, HMoO_4^-, MoO_4^{2-}, H_2AsO_4^-, HAsO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, HSeO_3^-, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NbO_3^-$	Сорбционные состояния в гидроксидах железа, марганца, алюминия
Сорбционный глинистый	Комплексообразователи: Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Be	$Me^{2+}, MeOH^+$	Сорбционные состояния в гидроксидах железа, марганца, алюминия
Сорбционный карбонатный	Катиогенные: Li, Ba, Sr, $N(NH_4^+)$	$Li^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, NH_4^+$	Сорбционное состояние в различных фракциях глин
	Комплексообразователи: Be, Zn, Cu, Pb, Hg	$Be^{2+}, BeOH^+, BeF^+, Zn^{2+}, ZnOH^+, Cu^{2+}, CuOH^+, Pb^{2+}, PbOH^+, Hg^{2+}, HgOH^+$	
	Комплексообразователи: Zn, Pb, Cu, Ba, Sr	$Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Be^{2+}, Sr^{2+}$	Сорбционные состояния в карбонате кальция
	Аниогенные: W, Mo	WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}	

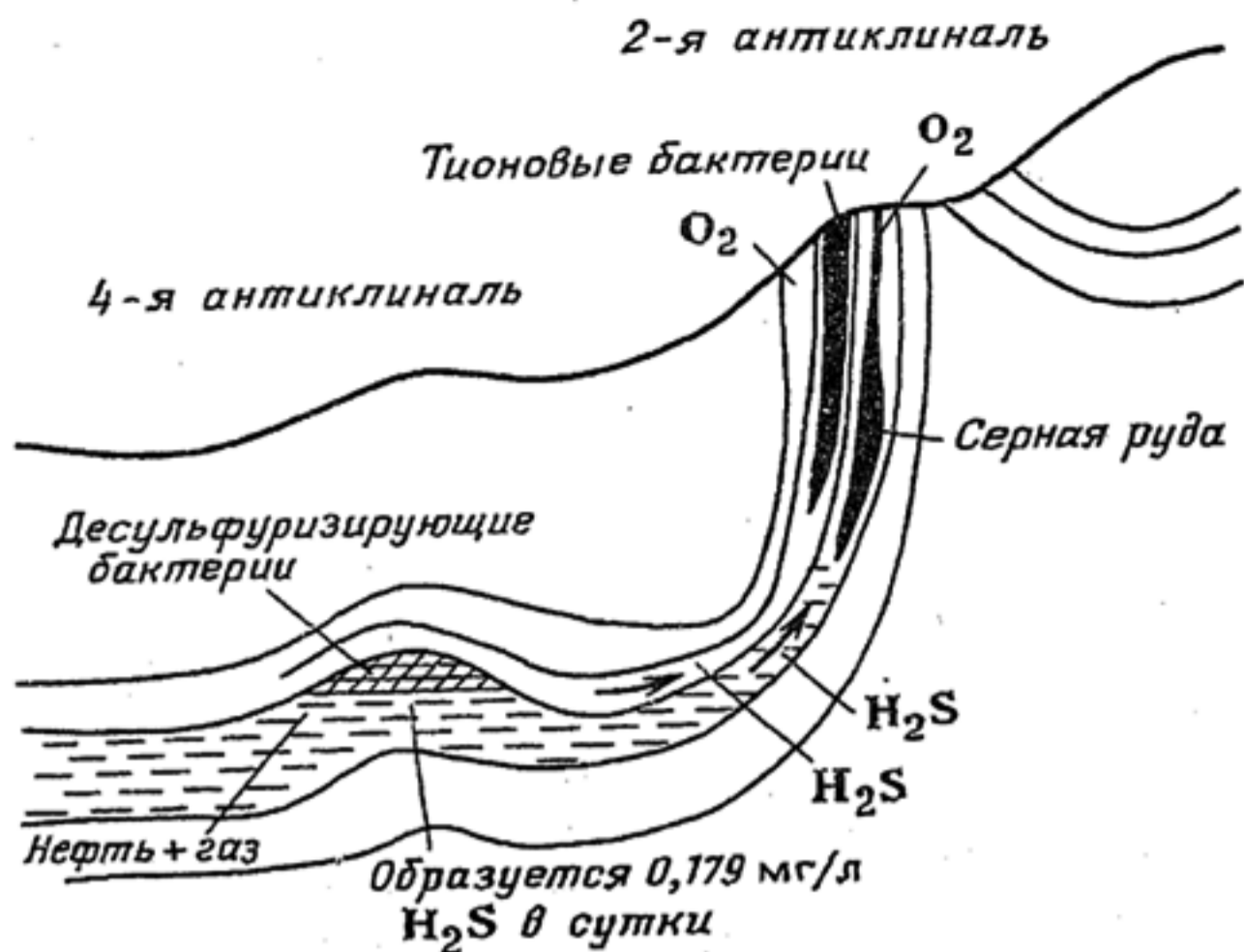


Рис. 7.1. Схема участия различных групп микроорганизмов в образовании и разрушении эпигенетического серного месторождения Шор-Су (по С. И. Кузнецову с дополнениями А. И. Перельмана)

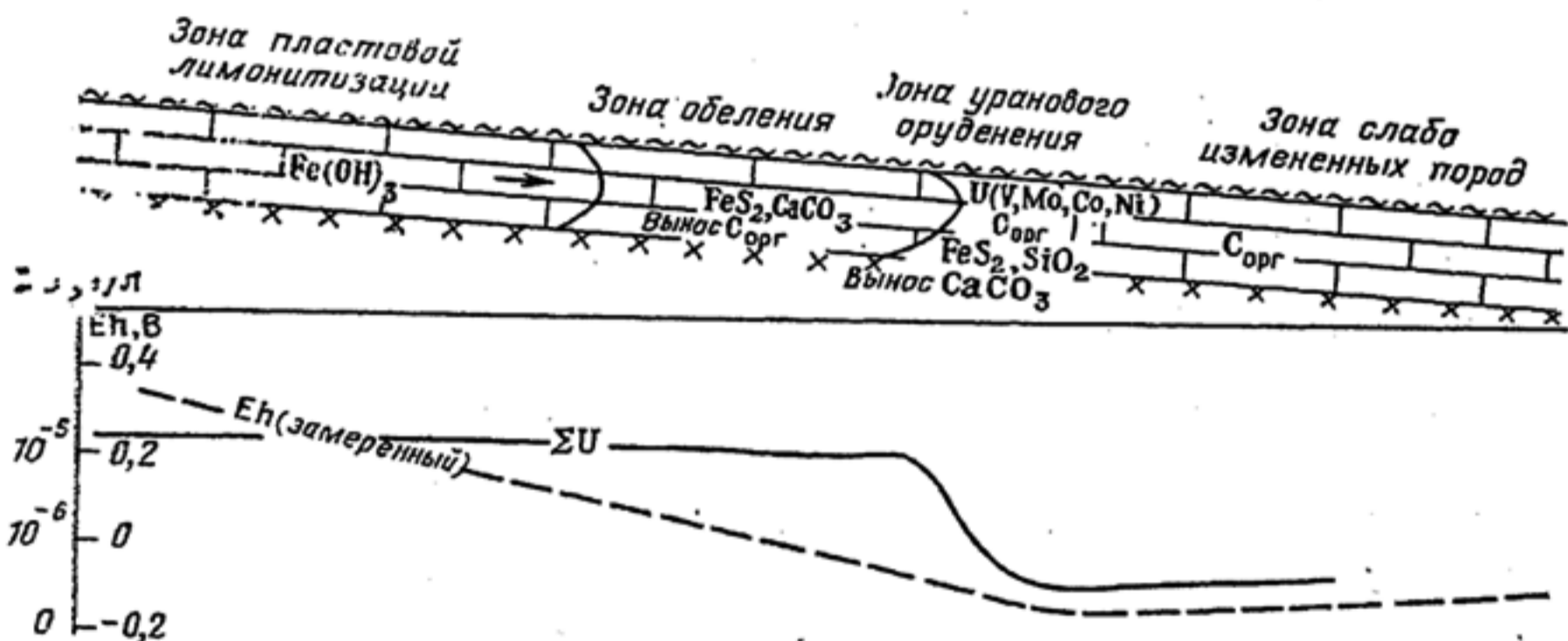


Рис. 7.2. Схема рудоконтролирующей эпигенетической зональности в карбонатных породах и изменение геохимической среды миграции урана [24]

жения водородных форм урана в гидрогеологических структурах показана на рис. 7.3.

Последние годы характеризуются также установлением важной, а иногда и решающей роли подземных вод в формировании стратиформных сульфидных месторождений цинка и свинца*. Такие месторождения образуются в региональных зо-

* Стратиформными месторождениями называют особый тип месторождений, рудные залежи которых имеют пластообразную форму и располагаются согласно с залеганием вмещающих расслоенных осадочных пород. Они часто приурочены только к определенным стратиграфическим горизонтам. Стратиформные рудные месторождения могут иметь значительные размеры и в настоящее время являются основным промышленным источником цинка, меди и свинца.

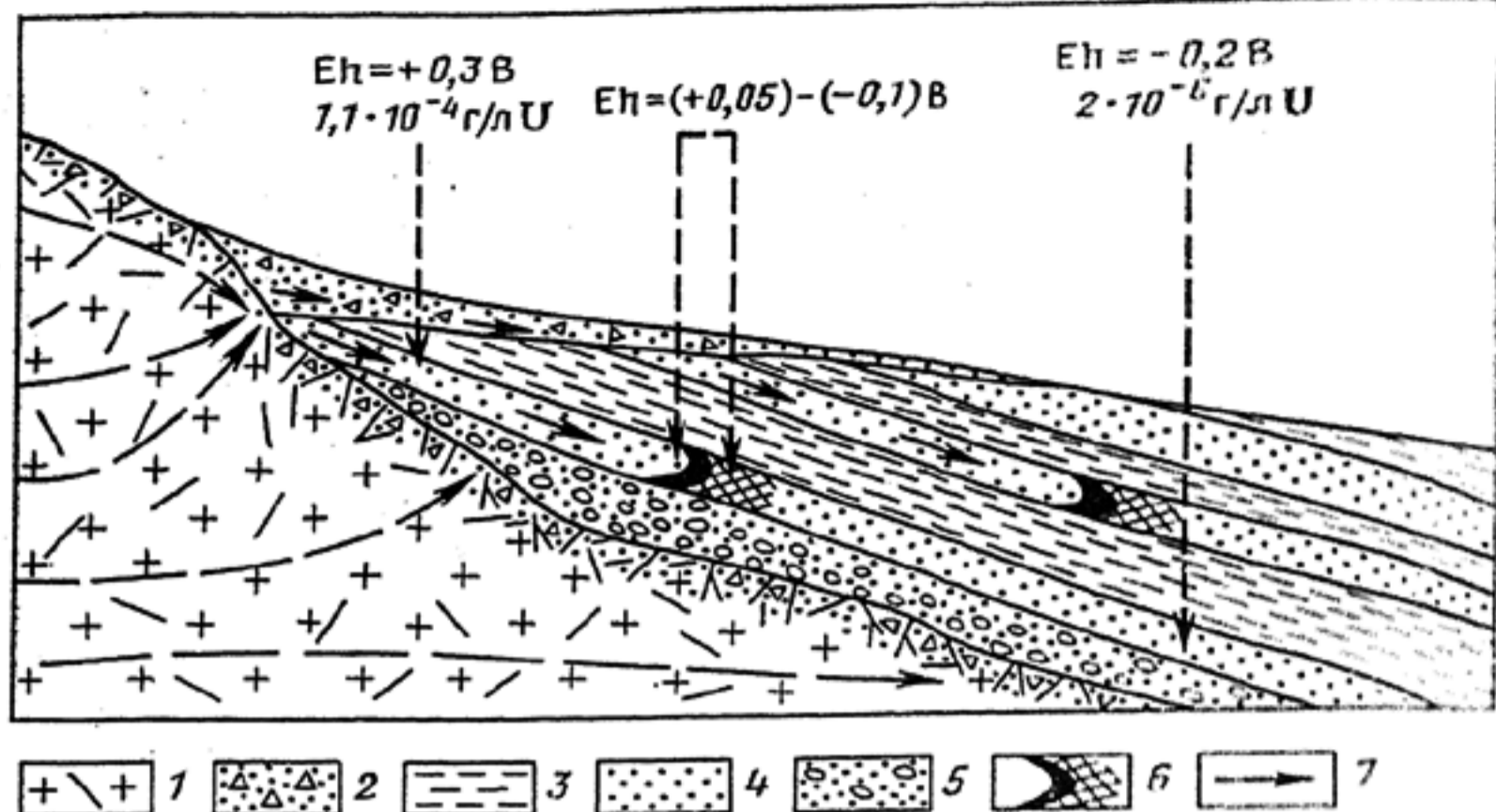


Рис. 7.3. Схема локализации рудных урановых залежей в структуре, сложенной осадочными породами (по Л. С. Евсеевой)

1 — граниты; 2 — делювиально-пролювиальные породы; 3 — глинистые водоупорные породы; 4 — песчаные водопроницаемые породы; 5 — конгломераты; 6 — рудные залежи; 7 — направление движения подземных вод

нах смещения седиментационных рассолов, имеющих высокие концентрации цинка, свинца, железа и др. с сероводородными водами. Именно таким процессам обязаны своим происхождением крупнейшие стратиформные месторождения полиметаллов миссисипского типа. Подобные месторождения в настоящее время являются ведущими в балансе мировых запасов руд цинка и свинца.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение геохимических барьеров. Назовите виды барьеров.
2. Что такое гидрогенные месторождения? Как они образуются?
3. Как влияют геохимические барьеры на формирование химического состава подземных вод?

Глава 8

ФОРМИРОВАНИЕ ХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

8.1. ОБОСНОВАНИЕ СВЯЗИ ФОРМИРОВАНИЯ ХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ С ГАЛОГЕННЫМИ ФОРМАЦИЯМИ

Происхождение хлоридных рассолов — это одна из ведущих проблем гидрогеохимии, с которой связано решение многих прикладных вопросов. Известно, что при растворении пород галогенных формаций могут образоваться рассолы с минера-

лизацией не более 320 г/л. Между тем минерализация отдельных геохимических типов рассолов достигает >700 г/л. В связи с этим существовали различные гипотезы формирования таких концентрированных рассолов. В ходе развития гидрогеологии и геохимии подземных вод происхождение рассолов связывали с различными процессами: с растворением минералов галогенных (соленосных) формаций; захоронением в осадочных породах поверхностных рассолов, сконцентрированных на поверхности в результате испарения; внутрипластовым испарением подземных вод; гравитационной дифференциацией ионных компонентов химического состава подземных вод; эндогенными процессами и др. Определенная ясность в проблему происхождения рассолов была внесена после того как в результате интенсивных гидрогеологических исследований глубоких зон земной коры (особенно в результате бурения в нефтегазоносных структурах) было установлено, что существует парагенетическая связь между распространением в геологических структурах рассолов и нахождением в них галогенных формаций.

Галогенные формации широко распространены в земной коре, их суммарная площадь достигает $3 \cdot 10^7$ км², а мощность в отдельных седиментационных бассейнах (Восточной Сибири, Белоруссии) — 2000 м. Поэтому их роль в формировании химического состава подземных вод и влияние на миграцию в этих водах различных химических элементов очень велики. На связь между распространением галогенных формаций и крепких рассолов указывали еще Н. К. Игнатович и И. К. Зайцев. В 1963 г. М. Г. Валяшко сопоставил карту распространения соленосных и соляных отложений на территории СССР (по М. П. Фивегу) с картой распространения соленых вод и рассолов с концентрацией выше 50 г/л (по И. К. Зайцеву) и графически показал территориальное совпадение контуров распространения соляных отложений с контурами крепких концентрированных рассолов ($M > 270$ г/кг), а контуров гипсоангидритовых отложений — с контурами крепких рассолов ($M > 100$ г/кг). В 1967 г. С. И. Смирнов продемонстрировал карту парагенезиса рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов земного шара с галогенными формациями. На территории артезианских бассейнов, в геологическом разрезе которых не обнаружены соляные или засоленные породы, в нижних частях разреза формируются подземные воды, по минерализации лишь ненамного превышающие среднюю концентрацию солей в морской воде. Поэтому в настоящее время тесная генетическая связь между крепкими рассолами и галогенными формациями признается совершенно очевидной и дискутируются только процессы, определяющие механизм этой связи.

Познание процессов формирования химического состава рассолов связано с именами М. Г. Валяшко, И. К. Зайцева,

Таблица 8.1. Примеры химического состава инфильтрационных и седиментогенных рассолов Ангаро-Ленского бассейна, г/л* (по Е. В. Пиннекеру)

Компоненты химического состава	Инфильтрационный (надсолевой) рассол	Седиментогенный (внутрисолевой) рассол
NH ₄ ⁺	1,0	0,450
K ⁺	0,29	21,230
Na ⁺	119,37	11,200
Mg ²⁺	0,19	16,100
Ca ²⁺	1,36	166,500
Cl ⁻	184,22	273,200
Br ⁻	0,114	8,080
I ⁻	Не обн.	0,003
SO ₄ ²⁻	4,10	1,048
HCO ₃ ⁻	0,038	1,554
Минерализация	310,68	599,000
pH	7,6	4,6
Cl/Br	1616	33,8
эNa/эCl	1,0	0,06
Формула химического состава	M ₃₁₀ $\frac{\text{Cl } 98}{(\text{Na} + \text{K})98}$	M ₅₉₉ $\frac{\text{Cl } 98}{\text{Ca } 78\text{Mg}12(\text{Na} + \text{K})10}$

* Здесь и далее в примерах химических анализов подземных вод приведены аналитические выражения концентраций компонентов в виде простых катионов и анионов, что не соответствует их реальным химическим формам в этих водах.

Л. Н. Капченко, С. И. Смирнова и др. Трудом этих ученых установлено, что влияние галогенных формаций на формирование рассолов может быть связано с различными процессами: во-первых, это простое растворение минералов, составляющих основу галогенных формаций (галит, гипс и др.), инфильтрационными водами; во-вторых, это могут быть седиментационные процессы, с которыми связано формирование самих галогенных формаций. В соответствии с этими положениями среди хлоридных рассолов в настоящее время различают два основных генетических типа — инфильтрационные и седиментогенные рассолы [12]. Разное происхождение таких рассолов отражается в существенных различиях в их химическом составе (табл. 8.1).

8.2. ИНФИЛЬТРОГЕННЫЕ ХЛОРИДНЫЕ РАССОЛЫ

Эти рассолы формируются в результате растворения пород и минералов галогенных формаций. Поэтому их иногда называют также *рассолами растворения*. При формировании таких рассолов растворитель (H₂O) и солевое содержание рассолов имеет различное происхождение. Подземная вода, растворяю-

щая соли, имеет инфильтрационное происхождение, а источником растворенных веществ являются минералы галогенных формаций различного возраста. Таким образом, инфильтрационные рассолы по своему возрасту не соответствуют возрасту тех галогенных формаций, с которыми они связаны своим происхождением — они всегда моложе их.

Формирование инфильтрационных рассолов обусловлено наличием разности химического потенциала и градиента концентраций в системе «соль — вода». Это означает, что компоненты соли должны перемещаться в направлении от галогенной формации, так как их химический потенциал непрерывно уменьшается в этом направлении. Перенос компонентов соли в массу подземных вод может происходить в результате конвективного (фильтрационного), конвективно- и молекулярно-диффузионного видов переноса. При высоких скоростях движения подземных вод (десятки и сотни метров в год) увеличение солености этих вод при их взаимодействии с эвапоритами происходит в результате растворения при решающем значении конвективного (фильтрационного) переноса. При уменьшении скорости движения воды возрастает роль молекулярно-диффузионного переноса, преобладающего при минимальных скоростях воды или при отсутствии движения в системе. Мощность зоны засоления подземных вод в надсолевой зоне определяется суммарным эффектом фильтрационного и молекулярного переносов.

Рассолы содержат в основном компоненты самих солей. Они имеют Cl-Na, Cl-SO₄-Na состав, их минерализация обычно не превышает растворимости NaCl в данных условиях. В случае взаимодействия с калийными и магниевыми солями содержания калия и магния увеличиваются всего до 3 г/л (<1—2 мг-экв. %). Одной из причин этого является то, что на месторождениях калийных и калиево-магниевых солей преобладает (60—95%) минерал галит, при этом залежи таких солей часто «запечатаны» сверху и снизу пластами галита.

Инфильтрационные рассолы всегда содержат минимальные концентрации большинства микроэлементов. Это связано с тем, что основной минерал (галит) солей, которые растворяют подземные воды, имеют минимальные концентрации многих из этих микроэлементов. Так, концентрация брома в галите составляет менее 0,1%, йода — $n \cdot 10^{-5}$ % и т. д. Галит при своем образовании не способен соосаждать большую часть микроэлементов. В связи с этим инфильтрационные рассолы всегда содержат минимальные концентрации брома (менее 100—200 мг/л) йода (менее 1 мг/л) и др. В связи с минимальными концентрациями брома величина Cl/Br в этих рассолах всегда намного больше (1000 и более), чем в морской воде (~300), что является одним из генетических признаков этих рассолов и показателей их происхождения. Вследствие высо-

ких концентраций натрия эти рассолы имеют также высокие $\frac{Na}{Cl}$ отношения (0,8—1,0), превышающие аналогичные отношения в морской воде, равные 0,85. Инфильтрогенные рассолы также всегда содержат минимальные концентрации всех двухвалентных элементов — геохимических аналогов кальция в бессульфидной среде, таких как Sr, Fe (II), Mn, Zn, Pb и др.

Таким образом, геохимически процесс формирования инфильтрогенных рассолов является процессом рассеяния вещества галогенных формаций подземными водами. Инфильтрогенные рассолы по месту их залеганий иногда называют *надсолевыми рассолами*.

8.3. СЕДИМЕНТОГЕННЫЕ ХЛОРИДНЫЕ РАССОЛЫ

Первичной основой формирования таких рассолов является испарительное концентрирование морской воды в солеродных бассейнах. В дальнейшем сформировавшиеся таким образом рассолы захороняются вместе с вмещающими осадочными породами и подвергаются геохимической метаморфизации в этих породах в ходе дальнейшей геологической эволюции структур. В данном случае происхождение самого растворителя (H_2O) и многих компонентов этих рассолов обязано тем же процессам концентрирования морской воды, которые привели к формированию галогенных формаций. Поэтому седиментогенные рассолы имеют тот же возраст, что и сами галогенные формации. Они сингенетичны по отношению к этим формациям. Для понимания процессов формирования таких седиментогенных рассолов обратимся к современному понятию такого явления как галогенез. По определению М. Г. Валяшко, *галогенез* — это процесс формирования на поверхности Земли в открытых бассейнах путем постепенного сгущения испарением концентрированных рассолов и разнообразных солей. Для нас важно, что этот процесс имеет большое значение для образования не только твердых соединений, но и высококонцентрированных рассолов. Таким образом, в отличие от инфильтрогенных рассолов седиментогенные рассолы являются результатом геохимического концентрирования вещества.

8.3.1. Геохимические особенности испарительного концентрирования морской воды

Начало изучению геохимических явлений, происходящих при галогенезе положено работами Д. Узилио, Я. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова, М. Г. Валяшко. Ими установлено, что основой для формирования большей части галогенных формаций Земли и сопровождающих их седиментационных хлоридных рассолов седиментационных бассейнов, является морская во-

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
1	Li 0,18 Li ⁺	Be 6·10 ⁻⁷ Be(OH) ⁺ , Be(OH) ₂ ⁰	B 1,6 HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂ (r), орг. соедин.	C 28 HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂ (r), орг. соедин.	N 0,5 NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , N ₂ (r), орг. соедин.	O 857000 H ₂ O, O ₂ (r), SO ₄ ²⁻ , ар. аммионы	He 5·10 ⁻⁶ He(r)								
2	Na 10500 Na ⁺	Mg 1350 Mg ²⁺ , MgSO ₄ ⁰	Al 0,01 Al(OH) ₃ ⁻	Si 3 H ₄ SiO ₄ ⁻ , H ₃ SiO ₄ ⁻	P 0,073 HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₃ PO ₄ , орг. соедин.	S 900 SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁰ , MgSO ₄ ⁰	Ar 0,43 Ar(r)								
3	K 380 K ⁺	Ca 400 Ca ²⁺ , CaSO ₄ ⁰	Sc 6·10 ⁻⁷ Sc(OH) ₃ ⁻	Ti 1·10 ⁻³ Ti(OH) ₄ ⁰	V 2,5·10 ⁻³ H ₂ VO ₄ ⁻	Cr 3·10 ⁻⁴ Cr(OH) ₃ ⁰ , CrO ₄ ²⁻	Fe 2·10 ⁻³ Fe(OH) ₃ ⁰								
4	5·10 ⁻⁴ Cu ⁺ , CuCO ₃ , CuOH ⁺	Zn 5·10 ⁻³ Zn ²⁺ , ZnSO ₄ ⁰ , ZnCl ⁺	Ga 3·10 ⁻⁵ Ga(OH) ₃ ⁰ , Ga(OH) ₄ ⁻	Ge 5·10 ⁻⁵ H ₄ GeO ₄ ⁰ , H ₃ GeO ₄ ⁻	As 4·10 ⁻³ HASO ₄ ²⁻ , H ₂ ASO ₄ ⁻ , H ₃ ASO ₄ ⁰ , H ₃ ASO ₃ ⁻	Se 2·10 ⁻⁴ HSeO ₃ ⁻ , SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻	Mn 2·10 ⁻⁴ Mn ²⁺ , MnCl ⁺ , MnSO ₄ ⁰	Co 2·10 ⁻⁵ CO ²⁺ , CoSO ₄ ⁰ , CoCO ₃ ⁰	Ni 2·10 ⁻³ Ni ²⁺ , NiSO ₄ ⁰						
5	Rb 0,12 Rb ⁺	Sr 8 Sr ²⁺ , SrSO ₄ ⁰	Y 1,3·10 ⁻⁶ Y(OH) ₃ ⁰	Zr 3·10 ⁻⁵ Zr(OH) ₄ ⁰	Nb 1·10 ⁻⁵ NbO(OH) ₃ ⁰	Mo 0,01 MoO ₄ ²⁻	Ru ? ?	Rh ? ?	Pd ? ?						
6	4·10 ⁻⁵ AgCl ⁻ , AgCl ₂ ⁻	Cd 1·10 ⁻⁴ Cd ²⁺ , CdSO ₄ ⁰ , CdCl ⁺	In 1·10 ⁻⁷ In(OH) ₃ ⁰	Sn 1·10 ⁻⁵ SnO(OH) ₃ ⁻	Sb 2,4·10 ⁻⁴ ?	Te ? HTeO ₃ ²⁻	Xe 5·10 ⁻⁵ Xe(r)								
7	4·10 ⁻⁶ AuCl ₂ ⁻	Ba 2·10 ⁻² Ba ²⁺ , BaSO ₄ ⁰	La 3·10 ⁻⁶ La(OH) ₃ ⁰	Pb 3·10 ⁻⁵ Pb ²⁺ , PbCl ₂ ^{2-п} , Pb(OH) ⁺ , PbSO ₄ ⁰	Ta 2·10 ⁻⁶ ?	W 1·10 ⁻⁴ WO ₄ ²⁻	Rn 6·10 ⁻¹⁶ Rn(r)								
	Fr ? ?	Ra 7·10 ⁻¹¹ Ra ²⁺ , RaSO ₄ ⁰	Ac ? ?	Ku ? ?											

ЛАНТАНОИДЫ

Ce 1·10 ⁻⁶ Ce(OH) ₃ ⁰	Pr 8·10 ⁻⁷ Pr(OH) ₃ ⁰	Nd 3·10 ⁻⁶ Nd(OH) ₃ ⁰	Pm ? ?	Sm 5·10 ⁻⁸ Sm(OH) ₃ ⁰	Eu 1·10 ⁻⁸ Eu(OH) ₃ ⁰	Gd 7·10 ⁻⁷ Gd(OH) ₃ ⁰	Tb 1·10 ⁻⁷ Tb(OH) ₃ ⁰	Dy 9·10 ⁻⁷ Dy(OH) ₃ ⁰	Ho 2·10 ⁻⁷ Ho(OH) ₃ ⁰	Er 8·10 ⁻⁷ Er(OH) ₃ ⁰	Tm 2·10 ⁻⁷ Tm(OH) ₃ ⁰	Yb 8·10 ⁻⁷ Yb(OH) ₃ ⁰	Lu 2·10 ⁻⁷ Lu(OH) ₃ ⁰
--	--	--	------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

АКТИНОИДЫ

Th 1·10 ⁻⁵ Th(OH) ₄ ⁰	Pa 2·10 ⁻¹⁶ ?	U 3,2·10 ⁻³ UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	Np ? ?	Pu ? ?	Am ? ?	Cm ? ?	Bk ? ?	Cf ? ?	Es ? ?	Fm ? ?	Md ? ?	No ? ?	Lr ? ?
--	------------------------------------	--	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Таблица 8.2. Стадии испарительного концентрирования морской воды (по М. Г. Валяшко)

Стадии	Минерализация рассола в начале стадии, г/кг	Твердая фаза
Гипсовая	131,4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Галитовая	275,27	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
Эпсомитовая	325,76	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Сильвинитовая	327,6	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
Карналлитовая	345,6	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Бишофитовая	371,46	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

да. Ее химический состав представлен на рис. 8.1. При испарительном концентрировании морской воды происходит садка солей и изменение химического состава рапы по общей схеме $\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Mg} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Na} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Mg} \rightarrow \text{Cl}-\text{Mg}$. Эта последовательность определяется растворимостью солей — чем более растворимо соединение, тем длительнее сохраняются его компоненты в растворе. Поэтому увеличение минерализации раствора происходит за счет осаждения менее растворимых соединений и появления в нем компонентов все более растворимых соединений. При осаждении солей сохраняется следующий ряд: карбонаты кальция — сульфаты кальция — хлориды натрия — сульфаты магния — хлориды калия — хлориды калия и магния — хлориды магния. В связи с этим при испарительном концентрировании морской воды выделяют несколько стадий, соответствующих осаждению из нее перечисленных соединений. Состав минералов твердой фазы на каждой стадии приведен в табл. 8.2, а состав результирующего раствора на каждой стадии в табл. 8.3*.

Последняя стадия концентрирования морской воды, соответствующая ее максимальному сгущению и выпадению минерала

* Этот ряд дан, исходя из положения о том, что химический состав морской воды древних солеродных бассейнов был тождествен ее современному составу, т. е. состав воды Мирового океана был неизменен в геологическом времени. Но существует гипотеза (ее основателем в СССР является Е. В. Посохов) о том, что состав морской воды в ходе геологической истории Земли изменялся и в древние эпохи она содержала более высокие концентрации кальция при меньших концентрациях магния. Если эта гипотеза верна, то изменения химического состава рапы древних солеродных бассейнов и садка из нее солей должны быть несколько иными.

Рис. 8.1. Содержание химических элементов в морской воде, мг/л (по Э. Гольдбергу, П. Хендерсону и материалам авторов) и их основные миграционные формы в этой воде (ведущие элементы выделены жирной линией)

Таблица 8.3. Изменение концентраций компонентов в морской воде в ходе

Компоненты	CaCO ₃		CaSO ₄ ·2H ₂ O		NaCl	
	I	II	I	II	I	II
Плотность***	—	1,0965	1,131	1,156	1,227	1,217
HCO ₃	—	140	340	270	760	360
SO ₄	—	10 800	13 300	14 900	27 800	25 600
Cl	—	82 000	126 000	133 000	183 500	190 000
Br	—	310	460	460	1000	800
I	—	—	1	—	2	—
Ca	—	1500	1200	960	300	240
Mg	—	5300	8800	9100	19 700	15 700
Na	—	46 000	69 000	75 500	95 000	103 000
K	—	1600	2600	3000	5600	5000
B	—	22	29	35	80	59
Sr	—	30	41	40	25	47
Li	—	0,6	1,4	1,1	2,7	2
Rb	—	—	0,7	—	1,6	—

* Концентрации в начале садки указанной соли: I — данные И. К. Жеребцовой и

** Результаты получены при испарении искусственной морской воды.

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

бишофита, при которой состав раствора равновесен с этим минералом, называется *эвтонической*. Состав рассола на этой стадии по экспериментальным данным для 25 °С выглядит следующим образом (мг/л): Na 3500; K 80; Mg 128 000; Ca < 1; SO₄ 41 000; HCO₃ 4800; Cl 336 000; Br 8500; pH 5,8;

$$M_{522} \frac{Cl\ 91\ SO_4\ 8}{Mg\ 98\ (Na + K)\ 2}$$

Основной солью, осаждающейся при испарительном концентрировании морской воды, является галит NaCl. Его доля в общем объеме осаждающихся при испарительном концентрировании морской воды соединений представлена на рис. 8,2; остальные соли имеют подчиненное значение.

При испарительном концентрировании морской воды вследствие осаднения одних компонентов и накопления в водном растворе других, происходит изменение соотношений между ними (табл. 8.4).

8.3.2. Геохимические преобразования первичных рассолов в ходе их последующей геохимической эволюции

Те седиментогенные рассолы, которые известны в осадочных породах, по своему химическому составу могут основательно отличаться от состава первичных Cl-Mg-Na рассолов поверхностного происхождения. Эти седиментогенные рассолы имеют

MgSO ₄ ·7H ₂ O		KCl		KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O		MgCl ₂ ·6H ₂ O	
I	II	I	II**	I	II	I	II
1,286	1,298	1,290	1,302	1,318	1,318	—	1,367
2600	2500	4500	2900	6600	3200	—	4800
82 000	83 000	56 000	72 000	54 000	52 700	—	41 000
190 000	209 000	224 000	237 000	254 000	270 000	—	336 000
3000	3900	4800	3800	6100	5100	—	8500
4,7	—	5,3	—	—	—	—	—
Следы	130	Следы	130	0	0	—	0
56 000	71 700	73 000	83 200	93 000	99 000	—	128 000
48 000	26 000	22 000	16 300	9000	9200	—	3500
18 000	25 400	26 000	28 900	18 800	24 800	—	80
220	290	340	300	540	450	—	1000
8	0	0	0	0	0	—	0
8,5	9	—	14,3	19,4	14,5	—	3,1
5,5	—	9,4	—	7,0	—	—	—

Н. Н. Волковой; II — данные Г. В. Галаховской.

максимальную (до 750 г/л) для подземных вод минерализацию и различный химический состав — от Cl-Mg и Cl-Mg-Na до Cl-Mg-Ca, Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na и Cl-Ca. Последний изменяется в зависимости от возраста вмещающих пород и структур, в которых находятся эти рассолы, и следовательно, от геологического времени формирования этого химического состава. Установлено, что Cl-Mg, Cl-Mg-Na и Cl-Mg-Ca рассолы находятся преимущественно в породах пермского и мезо-кайнозойского возраста. Рассолы Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na, Cl-Ca состава более распространены в нижнепалеозойских породах (Сибирская и Американская платформы). Эти изменения химического состава рассолов являются результатом тех геохимических процессов, которые происходят после захоронения рассолов во вмещающих породах. Все эти последующие геохимические процессы, которые претерпевают рассолы во вмещающих породах, объединяются понятием *метаморфизация рассолов*. Такая метаморфизация начинается уже на стадии седиментогенеза и далее она продолжается на стадиях диагенеза и катагенеза. Если суммировать те геохимические явления, которые происходят на этих стадиях, то выявляются два основных последствия метаморфизации рассолов в ходе их геохимической эволюции в породах: 1) уменьшение концентраций сульфатов и 2) замена магния и части натрия, преобладающих в первичных рассолах, на кальций.

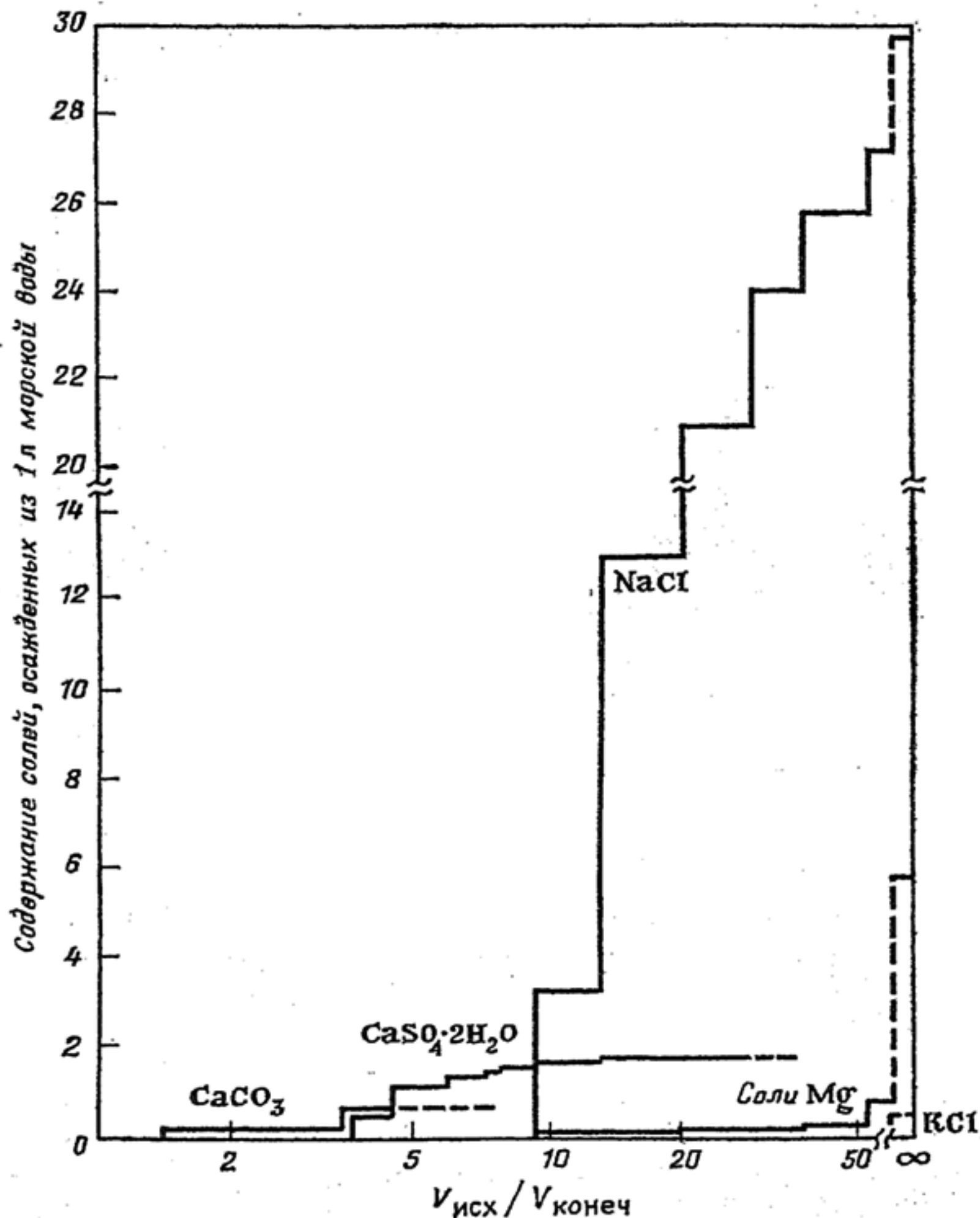


Рис. 8.2. Количества солей, осаждающиеся при выпаривании 1 л морской воды. Значения, показанные пунктиром справа, вычислены на основе концентраций веществ, остающихся в растворе в конце опыта [10]

Уменьшение концентраций сульфатов в рассолах происходит как вследствие химических реакций, происходящих в системе «порода — рассол» и приводящих к образованию менее растворимых сульфатных соединений, так и в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий. Поэтому в рассолах накапливаются значительные количества растворенного сероводорода. Так, во внутрисолевых рассолах Ангаро-Ленского бассейна содержание $H_2S_{раств}$ достигает 2000 мг/л.

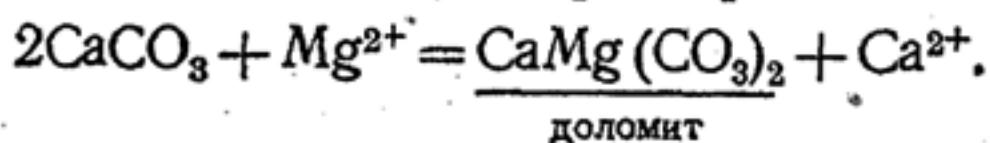
Наиболее сложным процессом, происходящим при метаморфизации рассолов, является замена магния и части натрия

Таблица 8.4. Изменение соотношений между концентрациями компонентов в морской воде и продуктах ее испарительного концентрирования (по П. Сонненфельду)

Компоненты	Морская вода	Начало осаднения галита	Начало осаднения сильвина	Осаждение карналлита	Эвтоническая стадия
Плотность, г/см ³	1,023	1,215—1,227	1,283—1,290	1,305—1,344	1,325—1,359
Bг/Cl · 10 ³	3,4	4,7—5,5	17,5—21,0	20,1—23,8	21,9—24,4
Cl/Bг	300	326	57,0	—	41,5
Mg/Cl	0,11	0,16—9,17	0,75—0,77	0,86—0,96	0,97—0,98
эNa/эCl	0,87	0,79—0,82	0,15—1,16	0,03—0,09	0,03—0,04

на кальций. Этот процесс определяет геохимический облик рассолов и является направленным в геологическом времени. Действительно, по данным А. С. Панченко, с течением геологического времени в седиментогенных рассолах содержания магния уменьшаются от 85 (в кайнозойских рассолах) до 13% (в кембрийских). Содержание кальция соответственно увеличивается от 12 (в кайнозойских рассолах) до 83% (в кембрийских). В абсолютном выражении при метаморфизации рассолов в осадочных породах содержания магния уменьшаются от 90—130 (характерных для эвтонических рассолов) до 5—15 г/л, а содержания кальция увеличиваются от ~100 мг/л, остающихся при испарительном концентрировании на эпсомитовой и сильвинитовой стадиях, до 200 г/л в наиболее концентрированных рассолах.

Процесс замены магния рассолов на кальций пород выражается итоговой суммарной реакцией



В результате этой реакции происходят: а) закономерные изменения химического состава рассолов в ряду Cl-Mg → Cl-Mg-Na → Cl-Mg-Ca → Cl-Ca-Mg → Cl-Ca-Na → Cl-Ca; б) увеличение минерализации рассолов от ~520 г/л, характерной для эвтонической стадии концентрирования, до 700 г/л и более (это связано с тем, что кальций имеет почти в два раза большую атомную массу, чем магний); в) эпигенетическая доломитизация вмещающих рассолы осадочных пород.

Установлено, что процесс замены кальция пород на магний седиментогенных рассолов является важнейшим процессом, приводящим к эпигенетической доломитизации вмещающих карбонатных пород. И в этом заключается важнейший геологический эффект деятельности седиментогенных рассолов в земной коре. Как геологическое явление процесс доломитизации пород рассолами происходит по внутридиффузионной ки-

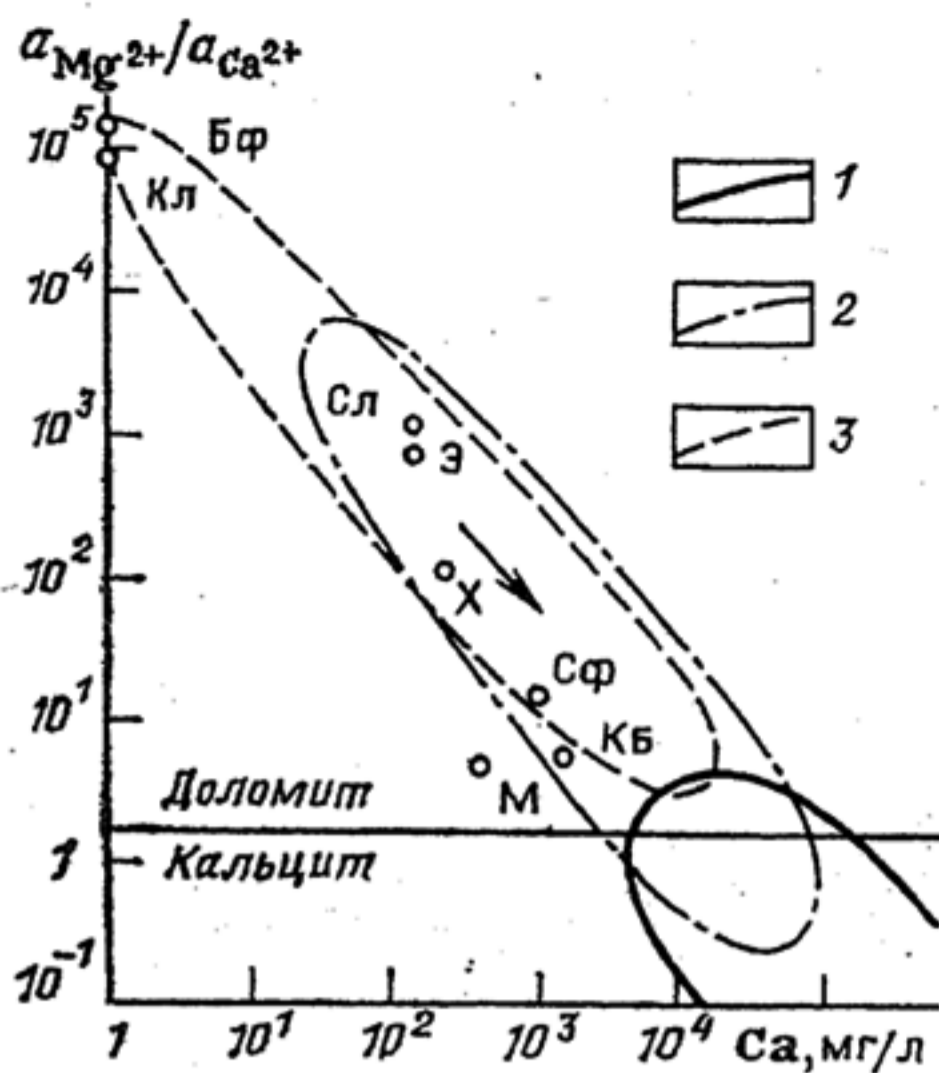


Рис. 8.3. Поля расположения фигуративных точек меж- и подсолевых рассолов седиментационных бассейнов, содержащих галогенные формации на диаграмме $a_{Mg^{2+}}/a_{Ca^{2+}} - Ca$

Бассейны: 1 — с нижнепалеозойским возрастом солей (Ангаро-Ленский, Припятский, Мичиганский); 2 — с пермским возрастом солей (Цехштейн Западной Европы, Предуральский и Прикаспийский); 3 — с неогеновым возрастом солей (Запада США, Суэцкий). Стрелкой показано направление метаморфизации седиментационных вод при их взаимодействии с карбонатными породами. Стадии испарительного концентрирования морской воды, соответствующие осаждению из них следующих соединений: М — морская вода нормальной солености; КБ — $CaCO_3$; Сф — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; Х — $NaCl$; Э — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; Сл — KCl ; Кл — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; Бф — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

нетике и поэтому является длительным геологическим процессом. В связи с этим в нормальных геотермических ситуациях чисто Cl-Ca, Cl-Ca-Na и Cl-Na-Ca рассолы с низкими Mg/Ca величинами чаще имеют древний палеозойский возраст и более распространены в нижнепалеозойских породах. При этом обычно, чем древнее возраст рассолов, тем больше кальция они содержат и тем более низким Mg/Ca отношением они характеризуются (рис. 8.3). Такие классические «кальциевые» рассолы известны в Ангаро-Ленском (кембрий), Мичиганском (силур), Припятском (девон) бассейнах. И, наоборот, рассолы, имеющие высокие концентрации магния и величины Mg/Ca более распространены в отложениях перми и более молодых формациях. Они известны в пермских породах Предуральского прогиба и юго-западного обрамления Русской платформы, в Цехштейне Западной Европы и особенно в миоценовых формациях Средиземноморья, Запада США и других регионов.

Исключением из этого правила являются артезианские бассейны, рассолы которых имеют высокую температуру. В главе 5 было сказано, что температура ускоряет процессы массопередачи между твердой и жидкой фазами. Поэтому в таких случаях рассолы с высокими концентрациями кальция и низкими значениями Mg/Ca формируются не только в палеозойских, но и в более молодых породах. Они известны, в юрских породах Бухаро-Каршинского бассейна Средней Азии, в миоценовых формациях ряда структур альпийской зоны.

Важнейшая геохимическая особенность седиментогенных рассолов — высокие концентрации в них многих химических элементов (табл. 8.5).

Таблица 8.5. Максимальные концентрации элементов, известные в седиментогенных рассолах (мг/л)*

Элементы, высокие концентрации которых связаны с первичным концентрированием морской воды		Элементы, высокие концентрации которых связаны с процессами взаимодействия «рассол — порода»	
Элементы	Концентрации, мг/л	Элементы	Концентрации, мг/л
Cl	472 500	Ca	206 670
Br	17 470	Sr	10 000
SO ₄	15 500	Fe	8 000
K	59 700	Mn	1 000
Mg	111 000	Zn	720
Na	141 000	Pb	100
		Cu	300
		Cd	16
		Li	700
		Rb	960

* Использованы материалы С. И. Смирнова [37].

Происхождение высоких концентраций элементов в седиментогенных рассолах связано с различными процессами. Прежде всего это процессы испарительного концентрирования морской воды, происходящего в поверхностных условиях в солеродных бассейнах. В результате такого концентрирования в рассолах увеличиваются содержания элементов, которые образуют хорошо растворимые соединения с ведущими компонентами, рассолов (с катионами Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и с анионами Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻+CO₃²⁻) по всему ходу их концентрирования. Среди перечисленных элементов — это бром и калий. В ходе испарительного концентрирования морской воды эти элементы последовательно увеличивают свои содержания, достигая максимума на карналлитовой и бишофитовой стадиях концентрирования (см. табл. 8.3).

Происхождение высоких содержаний остальных элементов уже нельзя связывать с испарительным концентрированием морской воды. Многие из этих элементов Sr, Fe (II), Mn, Zn, Pb, Cd по своим геохимическим свойствам в бессульфидных водах близки к кальцию. Они имеют близкие радиусы ионов, близкие произведения растворимости карбонатов и сульфатов, близкие константы устойчивости комплексных соединений с различными анионами. Поэтому их геохимия в седиментогенных рассолах подобна геохимии кальция. Так же как и кальций, эти элементы осаждаются и сорбционно соосаждаются уже на первых стадиях испарительного концентрирования морской воды (карбонатной и сульфатной) и поэтому в ходе

такого концентрирования увеличения их содержаний не происходит. Таким образом, первичные седиментогенные рассолы Cl-Na-Mg, Cl-Mg-Na, Cl-Mg состава, не испытавшие метаморфизации в породах, всегда содержат минимальные концентрации не только кальция, но и стронция, железа, марганца, цинка, свинца, кадмия. В то же время, наиболее метаморфизованные рассолы, в которых значительная часть магния уже заменена на кальций, всегда содержат высокие концентрации всех этих элементов. Основная причина накопления химических элементов — геохимических аналогов кальция в седиментогенных рассолах — это взаимодействия рассолов с породами, а точнее — процессы массопередачи в системе «порода — рассол». Соответственно так же как и высокие концентрации Ca, повышенные содержания Sr, Fe (II), Mn, Zn, Pb, Cd характерны для наиболее метаморфизованных палеозойских рассолов.

С аналогичными процессами взаимодействия седиментогенных рассолов с вмещающими породами связывают также и высокие концентрации в этих рассолах лития и рубидия, которые невозможно получить при испарительном концентрировании морской воды (см. табл. 8.3).

Таким образом, из геохимического анализа процессов формирования седиментогенных рассолов следует:

1. Высокие концентрации основной массы компонентов химического состава седиментогенных рассолов (Cl, Br, Mg, K) являются результатом концентрирования морской воды вследствие испарения в солеродных бассейнах, а другие компоненты (Ca, Sr, Fe (II), Mn, Zn, Pb и др.) — межфазовых процессов массопередачи в системе «порода — рассол».

2. Рассмотренные особенности формирования седиментогенных рассолов определяют формирование в них характерных геохимических соотношений, которые являются генетическими признаками этих рассолов. Вследствие высоких концентраций брома эти рассолы имеют очень низкие величины Cl/Br, опускающиеся до нескольких десятков (минимальные значения равны 20—30), что позволяет отличать их от рассолов растворения, значения Cl/Br в которых составляют $n \cdot 100$ и всегда выше 300 при максимальных — порядка 1000. Вследствие малых содержаний натрия седиментогенные рассолы имеют низкие значения $\varepsilon_{Na/\varepsilon_{Cl}}$ (до менее 0,1 при 0,85, характерных для морской воды).

3. Высокие концентрации многих рудных элементов, существующие в седиментогенных рассолах, аналогичные их содержаниям во флюидных включениях полиметаллических месторождений (особенно стратиформных), позволяют рассматривать эти рассолы в качестве вероятных источников рудного вещества для образования таких месторождений. Это совершенно очевидно и именно на этом положении в настоящее вре-

Таблица 8.6. Свойства и критерии различия инфильтрационных и седиментационных хлоридных рассолов

Свойства и критерии различия	Инфильтрационные рассолы	Седиментационные рассолы
Минерализация, г/л Состав	≤ 320 Cl-Na, Cl-SO ₄ -Na SO ₄ -Cl-Na	До 750 Cl-Mg Cl-Mg-Na, Cl-Na-Mg Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na Cl-Na-Ca Cl-Ca
Источник растворителя H ₂ O	Атмосферные осадки и поверхностные воды континентов	Морская вода
Источник солевой массы Основные процессы формирования	Породы и минералы галогенных формаций Растворение	Морская вода; породы и минералы галогенных формаций Испарительное концентрирование морской воды; взаимодействие с породами и минералами
Возраст по отношению к вмещающим породам	Рассолы моложе вмещающих пород	В своей первичной генетической основе рассолы одновозрастны с вмещающими породами, но при постгенетических перемещениях могут быть различные соотношения
Характерные соотношения между компонентами: Cl/Br Br/Cl · 10 ³ эNa/эCl δD, ‰	> 300 $< 3,4$ $> 0,85$ < -50	< 300 $> 3,4$ $< 0,85$ > -40

мя основаны многие гипотезы формирования стратиформных полиметаллических месторождений.

Перечисленные особенности седиментационных рассолов позволяют определить геохимические критерии их отличия от инфильтрационных рассолов (табл. 8.6).

Контрольные вопросы

1. Что Вы знаете о галогенных формациях? Как они образуются?
2. По каким гидрогеохимическим данным можно отличить хлоридные рассолы инфильтрационного и седиментационного происхождения?
3. Как идет процесс испарительного концентрирования морской воды? К чему он приводит?
4. Назовите стадии геохимической эволюции первичных рассолов.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

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

В пределах горно-складчатых областей, характеризующихся широким развитием трещино-жильных водонапорных систем, гидрогеохимическая зональность изучена в гораздо меньшей степени.

9.1. ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД

Ученик В. В. Докучаева гидролог П. В. Отоцкий впервые в пределах европейской части России в 1914 г. выделил четыре широтные зоны грунтовых вод, различающихся между собой глубиной залегания и минерализации: 1) неглубоких, переходящих в поверхностные, слабоминерализованных, богатых органическими веществами, грунтовых вод (полярно-тундровая полоса); 2) неглубоких, умеренно минерализованных вод (лесная полоса); 3) местами глубоких, в различной степени минерализованных вод (степная полоса); 4) глубоких значительно минерализованных вод (южнее степной полосы).

Зональное распространение грунтовых вод нашло отражение на карте, составленной В. С. Ильиным (1922 г.) для европейской части СССР. Теоретическое рассмотрение вопроса зональности грунтовых вод привело В. С. Ильина к выводу, что грунтовые воды являются функцией климата, рельефа, геологического строения района и глубины вреза эрозионной дренирующей сети. Помимо зональных (семь зон), В. С. Ильин выделил и азональные воды. Принципы этого выделения зон грунтовых вод использованы О. К. Ланге для составления схематической карты грунтовых вод азиатской части СССР.

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

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

С. Л. Шварцев, обобщил анализы подземных вод зоны гипергенеза по 73 районам земного шара, вычислил средний химический состав грунтовых вод зоны выщелачивания и континентального засоления (табл. 9.1). Им вычислена также средняя формула химического состава грунтовых вод зон выщелачивания и континентального засоления [42]:

1) зона выщелачивания

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

2) зона континентального засоления

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

Зональное распределение характерно и для органических веществ грунтовых вод. Так, например, для северных и северо-восточных районов территории СССР характерны более

высокие содержания органических веществ в грунтовых водах ($C_{орг}$ около 35 мг/л) по сравнению с южными и юго-западными районами ($C_{орг}$ 20—25 мг/л). Это обусловлено более низкими среднегодовыми температурами, обилием влаги, богатой наземной растительностью, тесной связью поверхностных (в том числе болотных) и грунтовых вод. В этих условиях не происходит полного разложения остатков наземной растительности, что и ведет к обогащению грунтовых вод органическим веществом гумусового характера. Во многих северных районах эти воды имеют желтый и бурый цвет из-за высокого содержания фульво- и гуминовых кислот. В аридных условиях, наоборот, климатические условия способствуют более полному разложению растительных и животных остатков и обеднению ими грунтовых вод. В горных районах расчлененный рельеф, активный поверхностный сток и водообмен также не благоприятствуют обогащению грунтовых вод органическим веществом.

На зональное распределение грунтовых вод влияет состав почв и горных пород.

9.2. ЗОНАЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛУБОКИХ НАПОРНЫХ ВОД ПЛАТФОРМ, КРАЕВЫХ ПРОГИБОВ И МЕЖГОРНЫХ ВПАДИН

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

Объяснение вертикальной гидрогеохимической зональности В. И. Вернадский находил в процессах подземного испарения, что впоследствии не подтвердилось.

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

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

Таблица 9.1. Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза, мг/л ([42] с изменениями)

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

химического состава подземных вод, по М. Е. Альтовскому, имеет последний тип зональности.

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

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

В соответствии с этим определением И. К. Зайцев [12] выделил следующие зоны и подзоны подземных вод по величине их минерализации:

Зона А — пресные воды с минерализацией до 1 г/л. Среди них выделяются весьма пресные воды

($<0,1$ г/л), нормально пресные ($<0,5$ г/л) и жесткие пресные воды (от 0,5 до 1 г/л).

Зона Б — соленые воды с минерализацией от 1 до 35 г/кг, Здесь выделены солоноватые (1—3 г/кг), слабо-соленые (3—10 г/кг) и сильносоленые воды (10—35 г/кг).

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

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

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

Примером районов с прямой гидрогеохимической зональностью являются многие бассейны Восточно-Европейской платформы. Так, в центральной части Московской синеклизы наблюдается следующая зональность. Если в каменноугольных и вышележащих водоносных горизонтах залегают пресные воды, то в верхнем девоне на глубине 335 м вскрыты воды с минерализацией 4,6 г/л (Московская минеральная вода), а глубже (в среднем и нижнем девоне) минерализация воды превышает 250 г/л. То же характерно и для пластовой зональности. Например, в средне-верхнедевонском водоносном комплексе минерализация воды изменяется от 0,5 г/л на южном склоне Балтийского щита, в Белорусской и Воронежской антеклизах до 320 г/л в Московской и Балтийской синеклизах. Мезозойские отложения Восточно-Европейской платформы в областях питания содержат в основном пресные гидрокарбонатные воды, а в нижней части разреза артезианских бассейнов при большой мощности отложений и залегания водоносных горизонтов ниже региональных водоупоров встречены воды с минерализацией 300 г/л и более (центральная часть Прикаспийского бассейна). Пример прямой гидрогеохимической зональности показан на рис. 9.1.

Классическим примером района с инверсионным типом гидрогеохимического разреза является Южно-Каспийский ар-

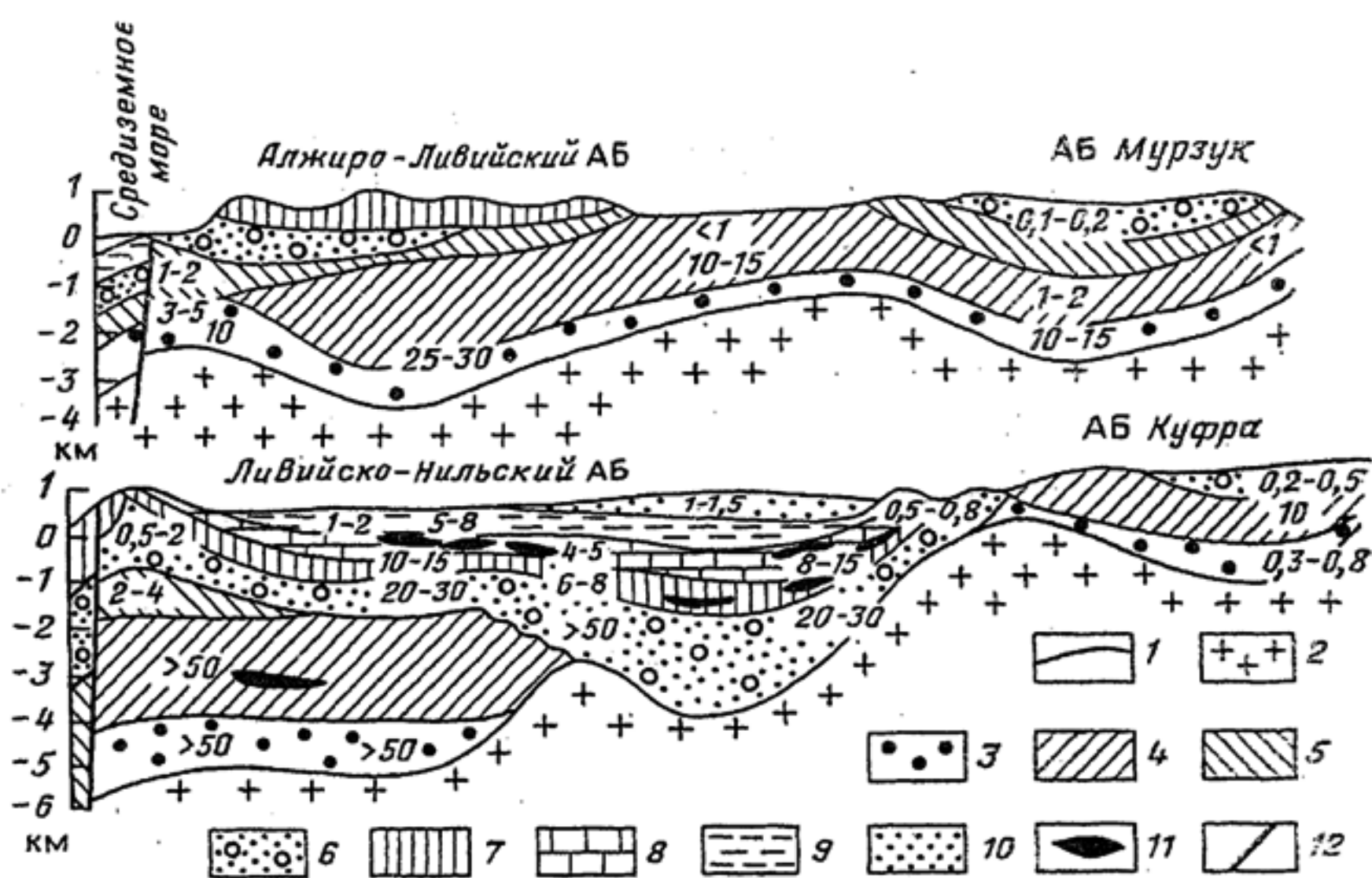


Рис. 9.1. Схематические гидрогеологические профили артезианских бассейнов (АБ) Сахары

1 — литолого-стратиграфические границы; 2 — породы кристаллического фундамента АБ; 3—11 — породы платформенного чехла АБ; (3 — песчаные отложения кембрия-ордовика, 4 — слабодонасные отложения (алевролиты, глины) силура, девона и карбона, 5 — слабодонасные отложения триаса, юры, 6 — песчаные отложения и известняки мелового возраста, 7 — преимущественно известняки и доломиты палеоцена — эоцена, 8 — известняки и доломиты олигоцена — миоцена, 9 — глины, алевролиты и известняки неогена, 10 — песчаные четвертичные отложения, 11 — эвапориты; 12 — разломы. Цифрами на разрезах даны значения минерализации подземных вод в граммах на литр

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

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

Переменная вертикальная зональность химического состава подземных вод характерна для таких бассейнов СССР, как Ангаро-Ленский, Ферганский, Приташкентский, Каракумский, Кура-Араксинский и др. (рис. 9.2, 9.3). Например, в последнем бассейне наблюдается следующая картина:

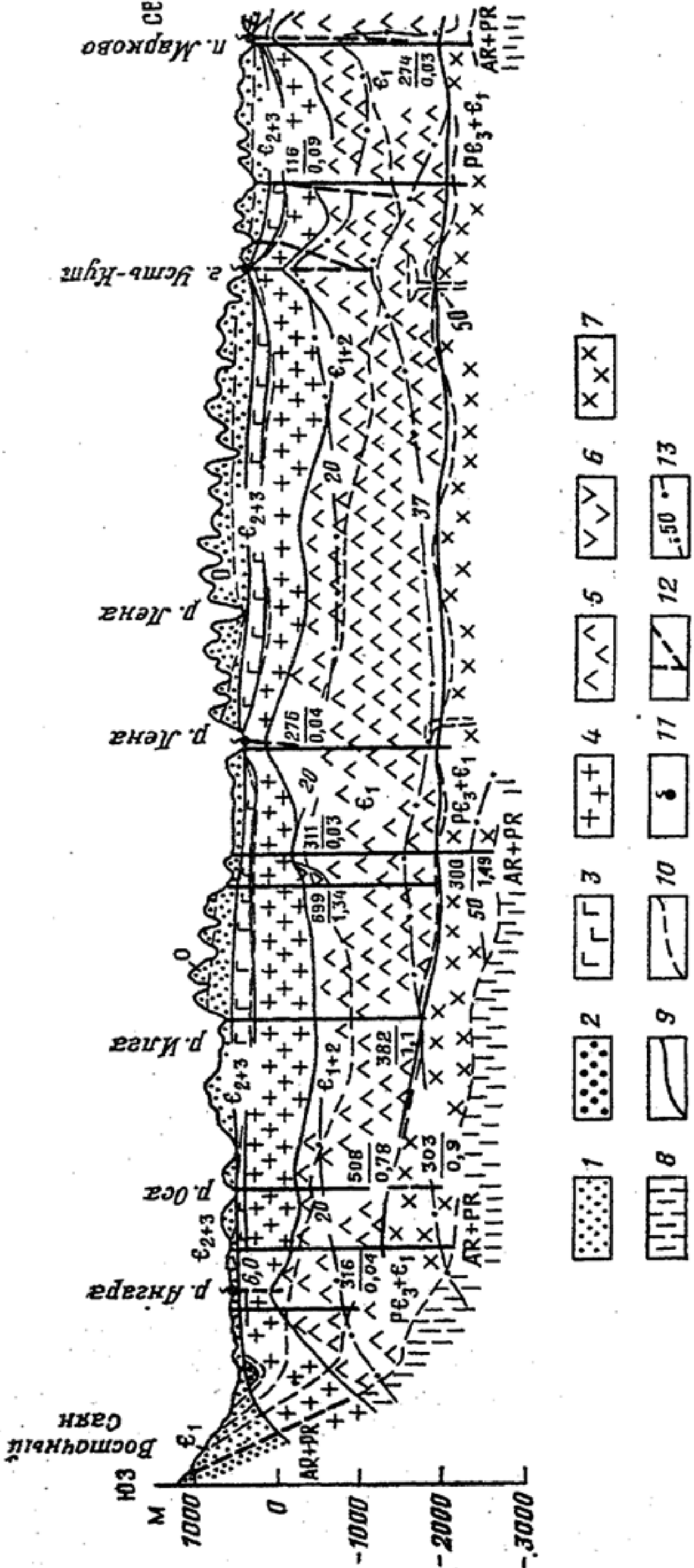


Рис. 9.2. Гидрогеохимический разрез Ангаро-Ленского бассейна (по Е. В. Пиннекеру):

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

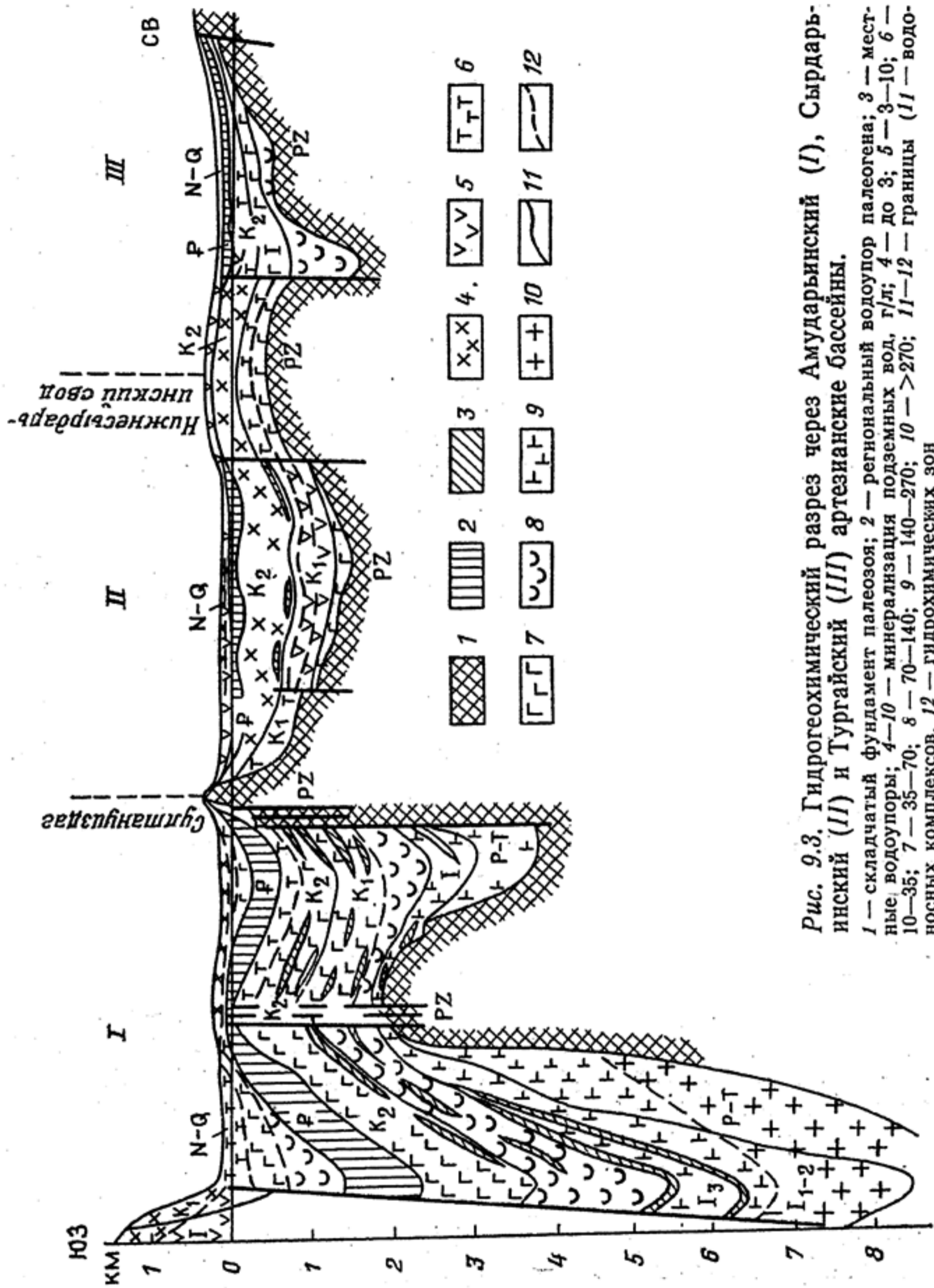


Рис. 9.3. Гидрогеохимический разрез через Амударьинский (I), Сырдарьинский (II) и Тургайский (III) артезианские бассейны.

1 — складчатый фундамент палеозоя; 2 — региональный водоупор палеогена; 3 — местные водоупоры; 4-10 — минерализация подземных вод, г/л; 4 — до 3; 5 — 3-10; 6 — 10-35; 7 — 35-70; 8 — 70-140; 9 — 140-270; 10 — >270; 11-12 — границы (11 — водоносных комплексов, 12 — гидрохимических зон

	М, г/л
Четвертичные отложения	До 150
Акчагыл-Апшеронские отложения до глубины 50—380 м	До 1
То же, на глубине 500—900 м	До 40
Продуктивные отложения миоцена до глубины 3500 м	До 200

В Ферганском бассейне в наиболее изученной адырной зоне сверху вниз вначале наблюдается прямая зональность, а затем обратная. Это видно из следующих данных:

	М, г/л
Нижнечетвертичные — верхнеогеновые отложения	1—3
Нижнеогеновые отложения	13—178
То же в соленосных породах	До 300
Палеогеновые отложения	До 270
Юрские отложения	242
Палеозойские отложения	60—90

В Приташкентском бассейне в нерасчлененных палеоген-огеновых отложениях содержатся сульфатные воды с минерализацией от 1 до 7,2 г/л (увеличивается от внешней области питания к центральной части). Ниже, в отложениях палеогена залегают хлоридные воды (27—32 г/л), а еще ниже, в юрских отложениях, на глубине 60—200 м содержатся пресные и солоноватые воды в основном гидрокарбонатного натриевого состава.

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

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

Нижняя граница зоны *активного водообмена* примерно соответствует местному базису эрозии и гипсометрически близка к отметкам от 0 до 100 м ниже уровня моря (иногда снижается до абс. отм. минус 400—500 м). Мощность зоны на большей

части площади обычно не превышает 50 м, лишь на хорошо промытых и интенсивно дренируемых возвышенных участках она увеличивается до 300 м.

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

Зона затрудненного водообмена погружена до глубины периферийных морей и имеет нижнюю границу от минус 1000 м (север платформы) до минус 2000 м (Причерноморская впадина). К ней относятся водоносные комплексы четвертичных и более древних отложений в Прикаспийском бассейне; палеогеновых и мезозойских отложений в Причерноморском бассейне, палеозойских отложений в Восточно- и Средне-Русском бассейнах. В этой зоне распространены соленые воды смешанного состава. При наличии в геологическом разрезе гипсоносных или пиритизированных пород преобладают сульфатные кальциевые воды. В специфических гидродинамических условиях наблюдаются инверсионные типы зональности, когда под сульфатными кальциевыми водами залегают менее минерализованные, а иногда и пресные воды (Главное девонское поле, Прибалтийский и Средне-Русский бассейны с широким развитием гипсоносных отложений в девоне).

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

Восточно-Сибирская платформа. Зона активного водообмена имеет мощность до 300 м на большей части платформы и до 500 м в южных краевых приподнятых частях. В северных бассейнах (Хатангский и др.) пресные воды заморожены почти полностью и в жидкой фазе существуют лишь

в пределах деятельного слоя и на участках таликов. По составу воды преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и магниевые, в угленосных толщинах — гидрокарбонатные натриевые.

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

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

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

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

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

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

Переменный тип гидрогеохимической зональности изучен в Гангском бассейне. Здесь в аридных условиях в четвертичных

отложениях у поверхности земли формируются пестрые по составу воды с минерализацией до 25 г/л. Но уже на глубине 10 м вода имеет минерализацию 1 г/л. В нижележащих палеоген-неогеновых отложениях минерализация изменяется с глубиной в следующей последовательности:

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

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

Каковы же общие закономерности в распространении того или иного типа гидрогеохимической зональности глубоких вод? На этот сложный вопрос пока еще трудно дать полный и точный ответ. Для этого необходимо изучить и проанализировать конкретный фактический материал по многим бассейнам земного шара. Однако некоторые общетеоретические выводы уже получены Н. А. Мариновым по результатам обобщения гидрогеологического материала по огромной территории азиатского материка (Гидрогеология Азии, 1974). В основном эти выводы сводятся к следующему.

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

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

3. Бассейны с переменной зональностью также располагаются в основном в областях внутриматерикового стока и в бассейнах со стоком в сторону океанов, они обычно имеют в

разрезах соленосные и гипсоносные отложения или характеризуются неравномерной засоленностью пород по разрезу.

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

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

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

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

тез, объясняющих с различных исходных позиций формирование гидрогеохимической зональности. Наиболее известными из них являются:

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

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

3) подземного испарения;

4) самодиффузии или трансляционной дифференциации;

5) диффузионно-осмотические;

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

7) гравитационная и гравитационно-конвекционная;

8) дегидратационная, объясняющая обратную зональность процессами разбавления соленых вод и рассолов кристаллизационной водой, выделяющейся из пород на больших глубинах при дегидратации.

Критический разбор этих гипотез и дискуссионное их обсуждение неоднократно проводились на различных форумах, посвященных формированию химического состава подземных вод. Не рассматривая здесь этот сложный и объемный вопрос, отметим только, что в последнее время для объяснения причин гидрогеохимической зональности как планетарного явления все более привлекаются методы физико-химической термо- и гидродинамики. В частности, на основе приложения таких методов к познанию формирования гидрогеохимической зональности как регионального явления количественно и качественно показано, что соленость подземных вод седиментационных бассейнов, а следовательно, и гидрогеохимическая структура последних, являются следствием геологически длительных процессов массопереноса, протекающих в водной фазе бассейнов, с одной стороны, и процессов массопередачи между водной и твердой фазами горных пород — с другой. Приложение теории массопереноса к познанию формирования химического состава рассолов седиментационных бассейнов позволяет установить и подтвердить, что имеются два основных источника массы химических элементов для этих рассолов: а) седиментационные воды морских осадков или солеродных бассейнов (хлор, натрий, магний, бром и др.); б) твердая фаза, с которой взаимодействуют седиментационные и инфильтрационные воды и рассолы (кальций, натрий, стронций, бор, йод и др.). Формирование геохимического облика подземных вод седиментационных

бассейнов (изменение концентраций кальция, магния и др.) начинается уже на стадии захоронения морских вод в донных осадках. Это связано с тем, что гетерогенная система «твердая фаза — жидкая фаза осадков» является термодинамически неравновесной.

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

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

Результаты бурения уникальной Кольской сверхглубокой скважины СГ-3 показали наличие соленых вод и рассолов на глубинах до 12 км.

В пределах отдельных участков Балтийского массива в Карелии в породах архея и протерозоя (гнейсы, граниты и др.) наблюдается возрастание минерализации подземных вод от 1,4 (на глубине 120 м) до 137,7 г/л (на глубине 785 м). При этом геохимический тип вод, по данным Е. Л. Грейсера, В. Б. Козлова и А. Н. Павлова, изменяется от Cl-SO₄-Na до Cl-Na и Cl-Ca-Na. Хлоридные рассолы обнаружены также в

пределах Украинского кристаллического массива (Кривой Рог, минерализация до 150 г/л, геохимический тип Cl-Na-Mg), массива Юго-Западного Памира (минерализация до 60 г/л, геохимический тип Cl-Na-Mg), в Скандинавии и на других щитах.

9.3. ЗОНАЛЬНОСТЬ ГАЗОВОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД (НА ПРИМЕРЕ ПЛАТФОРМЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ)

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

Детальное рассмотрение газовой зональности в подземных водах содержится в работах А. В. Щербакова, Н. Д. Козловой, Г. Н. Смирновой. Характеристика газовых зон платформ в обобщенном виде приведена в табл. 9.2.

Большой теоретический и практический интерес представляет зональное распределение растворенных газов в нефтегазоносных бассейнах. Рассмотрим его на примере нескольких конкретных регионов.

В Волго-Уральской нефтегазоносной провинции для всех гидрогеологических комплексов палеозоя зональный характер газонасыщения выражается в изменении состава растворенных газов и их объемов в направлении от окраин бассейна к внутренним частям. Состав растворенных газов при этом изменяется от азотного до метанового через зоны метаново-азотных и азотно-метановых газов. От западных окраин провинции (восточный склон Воронежской антеклизы) на восток к Предуральскому прогибу и Прикаспийской впадине с увеличением содержания метана появляются тяжелые углеводороды — вначале этан, затем пропан, бутан и более высокие гомологи метана. Количество растворенных газов (газонасыщенность) в этом же направлении увеличивается от десятков кубических сантиметров на литр до 500—600 (Предуральский прогиб) и 1200—1300 см³/л (прибортовая зона Прикаспийской впадины).

Таблица 9.2. Вертикальная зональность растворенных газов подземных вод платформенных областей (по А. В. Щербакову)

Газовые зоны	Газонасыщенность, мг/л	Состав газов (их содержание)	Eh, мВ	pH	T, °C	M, г/л
Кислородно-азотная*	15—100	O ₂ (до 14 мг/л) N ₂ (до 30 мг/л)	+110 ÷ +650	2,6—8,5	До 20	До 3
Азотная	17—180	N ₂ (95—99%) He и Ar (доли процента)	+33 ÷ +100	5,6—7,7	25—100	1—35 (Туранская, Запдно-Сибирская плиты) 55—300 (Русская форма)
Сульфидно-углекисло-метаново-азотная	1300—2200	N ₂ (до 80%) CO ₂ (до 10—20%) CH ₄ (до 15—25%) H ₂ S (2—5%)	—10 ÷ —320	6,5—8,2	10—75	2—250
Метаново-азотная (азотно-метановая)	>2000	CH ₄ ≈ N ₂ H ₂ (до 25—30%). Имеются ТУ	—80 ÷ —180	5,4—7,8	34—85	20—260
Метановая	до 10 000	CH ₄ (85—95%) ТУ (3—10%)	—100 ÷ —180	6,7—8,5	30—100	20—90 (Скифская и Запдно-Сибирская плиты) 200—300 (Русская форма)
Углекисло-метановая	600—5000	CH ₄ и ТУ (до 95%) CO ₂ (до 65%)	—30 ÷ —150	6,3—6,8	100—1500	3—120
Сульфидно-углекисло-метановая	До 5000	CH ₄ (до 90%) CO ₂ (до 50—700 мг/л) H ₂ S (до 300 мг/л)	—300 ÷ —370	5,3—5,6	100—180	80—160

* Преобладающий газ ставится на последнем месте.

Указанная зональность растворенных газов связана с различными типами углеводородных залежей территории. В нижнем Поволжье с преимущественно метановым составом газов по всему разрезу подсолевых отложений палеозоя содержатся в основном газовые залежи, реже встречаются газонефтяные и нефтяные залежи с высоким газовым фактором. В Среднем Поволжье, Татарии и Башкирии, где в составе растворенных газов значительную роль играет азот, в подсолевых палеозойских отложениях встречаются преимущественно нефтяные залежи. Состав попутных газов и газовых залежей более азотный в северных районах провинции и более метановый — в южных.

В Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в направлении от обрамления к центральным районам впадины и далее на север состав газов изменяется от чисто азотного до метанового. Зона азотных газов широко распространена по южной и юго-восточной окраинам бассейна, а зона метановых газов занимает большую его часть. Со стратиграфической глубиной площадь зоны метановых газов расширяется, а азотных — сужается. Газонасыщенность вод также изменяется от окраин бассейна к центру от десятков кубических сантиметров на литр до $3000 \text{ см}^3/\text{л}$. Особо высокой газонасыщенностью отличаются воды юрских отложений, местами насыщенные преимущественно углекислым газом (до $20\,000 \text{ см}^3/\text{л}$).

В Иркутском нефтегазоносном бассейне в отложениях терригенного комплекса венда — нижнего кембрия состав растворенных газов закономерно изменяется от метаново-азотного в окраинных частях бассейна до азотно-метанового с обогащением тяжелыми углеводородами (ТУ) во внутренних частях бассейна и в Приленском районе. По мере удаления от окраинных зон в составе растворенных газов постепенно возрастает роль высокомолекулярных гомологов метана. Изменение состава растворенных газов по пласту (в разных частях нефтегазоносного бассейна) показано в табл. 9.3.

Наблюдается изменение состава газов как по площади (пластовая зональность), так и по глубине стратиграфического разреза. Здесь с ростом минерализации и изменением солевого состава вод от Cl-Na к Cl-Na-Ca увеличиваются общая газонасыщенность вод (до $2191 \text{ см}^3/\text{л}$), упругость газа (до $20,2 \text{ МПа}$), содержание метана (до 94%) и гелия (до $2,64\%$). При этом уменьшается содержание азота, углекислоты и аргона. Исключение составляет сероводород, максимальное содержание которого (2 г/л) найдено в усольской соленосной свите.

Зональность газового состава подземных вод отражает как зональность процессов нефтегазообразования, так и особенности термодинамических условий, геологического и гидрогео-

Таблица 9.3. Состав растворенных газов в рассолах ушаковской свиты Иркутского нефтегазоносного бассейна, %

Компоненты	Присаянье	Прибайкалье	Компоненты	Присаянье	Прибайкалье
CH ₄	23	92	He	0,52	,43
TU	0,7	4,4	Ar	0,37	0,38
N ₂	65,2	2,1	H ₂	—	0,9
CO ₂ +H ₂ S	10,2	0,2	Газонасы- щенность	480	809

Примечание. В Присаянье — глубина 2349—2368 м; М 381 г/л; в Прибайкалье — глубина 2775—2810 м; М 308 г/л. Газонасыщенность приведена в кубических сантиметрах на литр.

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

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

Газовая зональность наблюдается и в районах распространения залежей угля (на угольных месторождениях). Она подробно описана в работах А. И. Кравцова и заключается в закономерной смене (сверху вниз) зон азотно-углекислых и углекисло-азотных вод на метановую. При этом наблюдается изменение общего химического состава подземных вод угольных месторождений от HCO₃-Ca-Mg до HCO₃-Na, Cl-HCO₃-Na и Cl-Na (табл. 9.4).

Большой интерес представляют результаты бурения и исследования Кольской сверхглубокой скважины, в которой впервые обнаружено присутствие в глубинных зонах континентальной коры минерализованных подземных трещинных вод и выявлена вертикальная гидрогеохимическая зональность: хлоридно-кальциевые воды с глубиной сменяются гидрокарбонатно-натриевыми, в составе газов возрастает роль водорода и гелия и снижается содержание углеводородных газов.

Причины и процессы формирования газового состава подземных вод и их газовой зональности разнообразны. Это различ-

Таблица 9.4. Газовая зональность угольных месторождений (по А. И. Кравцову)

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

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

9.4. ЗОНАЛЬНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Об изменениях содержания и состава органических веществ подземных вод важные теоретические положения были высказаны В. И. Вернадским. Во-первых, по мере движения подземных вод в глубокие водоносные горизонты содержание растворенного в них органического вещества увеличивается, а качественный состав его изменяется. Так, если в грунтовых во-

дах общее количество $C_{орг}$ в среднем равно 30 мг/л, то в глубоких напорных водах оно увеличивается до 50 мг/л. При этом следует подчеркнуть, что рост содержания $C_{орг}$ в водах нефтегазоносных районов более существенный, чем в водах вне нефтегазоносных районов, что объясняется большей обогащенностью пород нефтегазоносных районов рассеянным органическим веществом. Наряду с увеличением $C_{орг}$ по мере движения подземных вод на глубину растет и содержание $N_{орг}$ — от 0,1 (в водах областей питания) до 0,7 мг/л (в глубоких напорных водах).

В процессе движения подземных вод, при их взаимодействии с водовмещающими породами, нефтегазовыми залежами происходят качественные изменения растворенного органического вещества (табл. 9.5). Как считал М. Е. Альтовский, главными процессами превращений органических веществ в биосфере являются биохимическое разложение остатков наземной растительности; гидролиз клетчатки, гумуса и других исходных и промежуточных растительно-животных продуктов; поликонденсация гуминовых и других органических кислот; каталитическая гидрогенизация различных органических соединений; декарбонирование карбоновых кислот; гидрогенизация аминокислот; низкотемпературные каталитические реакции с участием органических кислот и др.

Изменение содержания органического вещества в подземных водах различных областей их формирования показано на рис. 9.4, из которого следует, что среднее содержание $C_{орг}$ (общее) в водах областей питания, транзита и разгрузки соответственно увеличивается. Причем этот рост идет равномерно в результате увеличения содержания различных групп органических веществ, выраженных через $C_{орг}$ нелетучих веществ, $C_{орг}$ летучих веществ и $C_{орг}$ жирных кислот:

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

В связи с равномерным ростом $C_{орг}$ разных групп соотношение между ними во всех водах вне нефтегазовых месторождений остается почти одинаковым, %: $C_{орг}$ (нелет.) 9—16, $C_{орг}$ (лет.) 69—77 и $C_{орг}$ (кисл.) 10—21. Следовательно, основную долю органического вещества во всех водах вне нефтегазовых месторождений составляют летучие нейтральные и основные соединения, к которым относятся летучие эфиры, летучие низкомолекулярные спирты (этиловый, метиловый, пропиловый), углеводороды (терпены, бензол и другие ароматические углеводороды), летучие амины и др.

Таблица 9.5. Изменение состава органических веществ в процессе движения подземных вод от внешних областей питания к глубоким водоносным горизонтам (по М. Е. Альтовскому)

Исходное органическое вещество	Процесс преобразования органических веществ	Продукт преобразования органических веществ	Тип образующихся углеводородов
Целлюлоза	Биохимическое разложение Гидролиз	CO ₂ , CH ₄ Полисахариды, органические кислоты	Углеводородные газы Легкие парафинистые нефти
Жирные кислоты	Биохимическое разложение Низкотемпературный катализ Декарбоксилирование	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ Ароматические и нафтенно-ароматические углеводороды Парафиновые углеводороды	Углеводородные газы Тяжелые и ароматические нефти Легкие парафинистые нефти
Гумусовые кислоты	Распад молекул, поликонденсация	Ароматические углеводороды, смолы	Тяжелые и ароматические нефти
Органические кислоты	Альдольное уплотнение	Парафиновые углеводороды, алгариты	Легкие парафинистые нефти
Разнообразные органические вещества	Каталитическая гидрогенизация	Разнообразные углеводороды	Серпистые нефти
	Биохимическое разложение в присутствии SO ₄ ²⁻	H ₂ S, S	То же
Аминокислоты с атомом серы	Восстановление	Метилмеркаптаны, меркаптаны	То же

Максимальное обогащение органическим веществом (см. рис. 9.4) происходит в приконтурных водах нефтяных и газоконденсатных месторождений, где среднее C_{орг} (общее) равно соответственно 370 и 826 мг/л. Важно отметить, что во всех водах нефтегазовых месторождений (законтурных и приконтурных водах газовых, нефтяных и газоконденсатных месторождений) природа органического вещества одинакова. Об этом свидетельствуют близкие соотношения указанных выше трех основных групп органического вещества, %: C_{орг} (нелет.) 7—22, C_{орг} (лет.) 20—32 и C_{орг} (кисл.) 58—67. Таким образом,

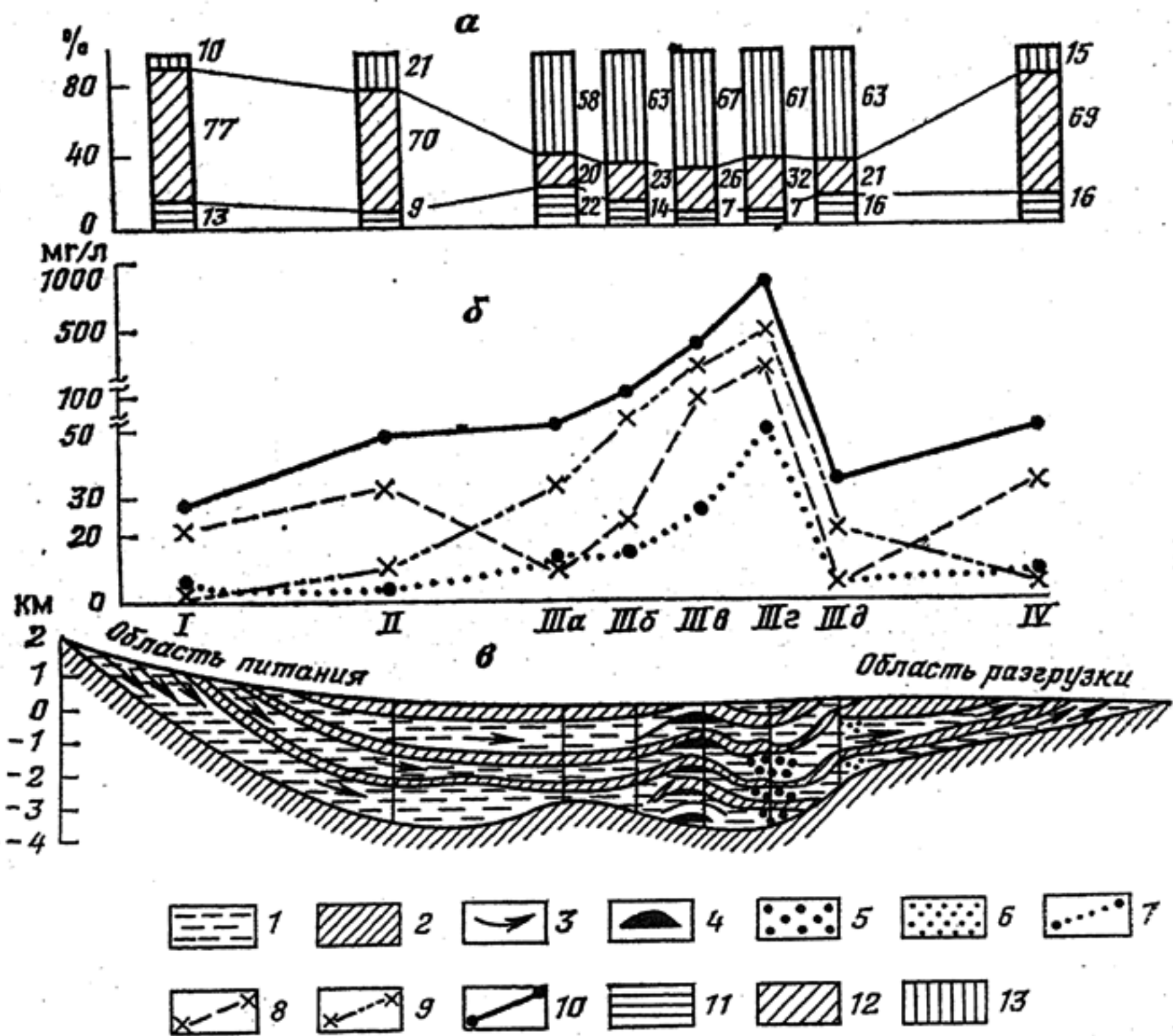


Рис. 9.4. Изменение содержания $C_{орг}$, разных групп органических веществ в подземных водах различных областей их формирования (а — процентные соотношения органического углерода разных групп органических веществ; б — количественные изменения содержания органического углерода; в — схема гидрогеологических областей формирования подземных вод)

1 — водоносные области; 2 — водоупорные пласты; 3 — направление движения воды; 4 — нефтяные залежи; 5—6 — соответственно газоконденсатные и газовые залежи; 7 — $C_{орг}$ (нелет); 8 — $C_{орг}$ (лет); 9 — $C_{орг}$ (кислот); 10 — $C_{орг}$; 11 — нелетучие органические кислоты. I — грунтовые воды областей питания; II — межпластовые артезианские воды вне нефтегазовых месторождений; IIIа — воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений; IIIб — законтурные воды нефтяных месторождений; IIIв — приконтурные воды нефтяных месторождений; IIIг — воды газоконденсатных месторождений; IIIд — воды газовых месторождений; IV — воды областей разгрузки

воды нефтегазовых месторождений существенно отличаются от других вод преобладанием в их составе органических кислот жирного ряда (уксусной, муравьиной, масляной, пропионовой и др.). В этой связи уместно вспомнить высказывание В. И. Вернадского [3], который писал, что специфический химический состав подземных вод нефтяных месторождений связан с наличием в них растворенных органических кислот и в частности жирных кислот.

Органические кислоты широко распространены во всех подземных водах, причем максимальной распространенностью и высоким содержанием отличаются именно жирные кислоты.

Высокомолекулярные (в том числе нафтеновые) кислоты содержатся в значительно меньших количествах, особенно в водах вне нефтегазовых месторождений. Так, если в приконтурных водах нефтяных месторождений содержится в среднем около 500 мг/л жирных кислот, то нафтеновых — всего 4 мг/л, а высокомолекулярных — 0,2 мг/л.

Во всех группах вод, за исключением приконтурных вод нефтегазовых месторождений, сохраняется более или менее одинаковое соотношение различных люминесцирующих веществ, %: гумуса 50—57, кислых смол 19—22, нейтральных смол 13—17, масел 4—7, углеводов 4—9 и кислот 1—4. Вероятно, это постоянство соотношений может свидетельствовать об устойчивости указанных групп органических веществ в водах различных гидрогеологических обстановок. Лишь нефтегазовые залежи влияют на изменение этого соотношения в сторону увеличения углеводов в водах и на уменьшение гумусовых веществ.

Таким образом, с углублением в стратисферу подземные воды обогащаются органическим веществом, которое становится все более метаморфизованным и устойчивым к воздействию различных природных факторов.

9.5. ЗОНАЛЬНОСТЬ МИКРОФЛОРЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Основными факторами, влияющими на развитие микрофлоры в подземных водах, являются температура и минерализация воды, геохимическая обстановка, наличие органического вещества, рассеянного в породах и растворенного в водах, а также нефти, газа и битума.

В общем случае число бактерий в водах с ростом их минерализации и температуры уменьшается. Геохимическая обстановка (E_h , pH) влияет на развитие той или иной микрофлоры (аэробные, факультативные, анаэробные группы). Органическое вещество является питательной средой для большинства видов микроорганизмов (гетеротрофы); от его количества и вида зависит интенсивность развития бактерий.

В пресных подземных водах (грунтовые воды, напорные воды зоны активного водообмена) общее число бактерий колеблется в пределах десятков (реже сотен) тысяч на 1 мл воды, причем число жизнеспособных (живых) клеток достигает 100%. Наиболее интенсивно в этих водах развиваются гнилостные бактерии и сапрофиты: первые разлагают белковые вещества с образованием сероводорода и водорода; вторые развиваются на глюкозо-пептонной среде с образованием углекислоты. Помимо указанных бактерий, в пресных подземных водах обнаружены водородокисляющие, денитрифицирующие, разлагающие клетчатку, метанообразующие и другие бактерии.

Таблица 9.6. Число и активность развития бактерий в подземных водах мезозойских отложений Западно-Сибирского артезианского бассейна (по Л. Е. Крамаренко)

Глубина за- легания под- земных вод, м	Минерализация, г/л	Аэробные		Факультативные* Денитрифицирующие (гетеротрофы)	Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах*
		Углекислотнокисляющие	метан		Сульфатовосстанавливающие	Водородпродуцирующие*	
620—622	10—15	Весьма активны	Отсутствуют	> 1 000 000	Отсутствуют	Отсутствуют	> 1 000 000
710—1256	15—20	То же	То же	1 000 000	Весьма активны	100	Сотни тысяч
1319—1827	20—25	»	»	1 000 000	Активны	Не определялись	То же
2102—2225	25—30	»	Весьма активны	1 000 000	»	100	»
2724—3001	>30	»	То же	10 000	Весьма активны	> 1000	Десятки тысяч

* В этой и следующих таблицах число бактерий выражается числом бактериальных клеток в 1 мл воды; приведены максимальные значения.

Таблица 9.7. Число и активность развития бактерий в подземных водах кайнозой-мезозойских отложений Бухаро-Каршинского артезианского бассейна (по Л. Е. Крамаренко)

Глубина зале- гания подзем- ных вод, м	Минерализация, г/л	Аэробные		Факультативные денитрифицирующие (гетеротрофы)	Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах
		аммонифицирующие	тионовые		сульфатовосстанавливающие	Водородпродуцирующие*	
355—533	10—15	10 000	Активны	100	Активны	Активны	Сотни тысяч
874—1030	15—20	1000	Весьма активны	> 10 000	> 10 000	Весьма активны	Десятки тысяч
1132—1153	20—25	100	Активны	> 1000	> 1000	То же	То же
1302—1334	70	0	»	0	0	Активны	Десятки
1312—1329	95—100	100	Отсутствуют	0	0	Весьма активны	»

В глубоких подземных водах развиваются такие физиологические группы бактерий, как тионовокислые; десульфурлирующие, углеводородокисляющие, денитрифицирующие, водородообразующие и др. Число их может достигать сотен тысяч и даже миллионов клеток в 1 мл воды.

Рассмотрим зональное развитие микроорганизмов на примере некоторых артезианских бассейнов с различным типом вертикальной гидрогеохимической зональности.

Западно-Сибирский артезианский бассейн. Здесь имеет место прямая зональность. Содержание и активность микроорганизмов приведены в табл. 9.6, из которой видно, что с глубиной и соответственно с увеличением минерализации воды существенно уменьшается развитие денитрифицирующих бактерий и бактерий, растущих на белковых средах. Увеличивается число водородообразующих анаэробов и активность метанокисляющих аэробов. Сульфатвосстанавливающие и парафинокисляющие бактерии широко распространены и активны по всему разрезу.

Бухаро-Каршинский артезианский бассейн. В этом бассейне наибольшая активность микрофлоры наблюдается в водах с минерализацией не более 25 г/л до глубины 1150 м, хотя сульфатвосстанавливающие бактерии весьма активны по всему разрезу (табл. 9.7).

Восточно-Сибирский артезианский бассейн характеризуется наличием в кембрийских породах рассолов с минерализацией до 600 г/л. Рассолы находятся на глубинах от 100 до 220 м. Температура воды в верхних частях разреза составляет 2—8 °С, а в нижних 50—60 °С. Наиболее разнообразная микрофлора содержится в водах на глубинах 100—300 м с минерализацией 35—70 г/л. В них обнаружены аэробные (тионовые), факультативные (денитрифицирующие гетеротрофы) и анаэробные (сульфатредуцирующие и водородообразующие) бактерии. В рассолах с минерализацией 100—140 г/л развиваются водородообразующие бактерии и бактерии, растущие на белковых средах (500 клеток в 1 мл). В рассолах с минерализацией более 300 г/л бактерии не развиваются, однако имеются случаи обнаружения сульфатвосстанавливающих бактерий и в сверхкрепких рассолах (451 г/л).

Западно-Туркменский артезианский бассейн является типичным примером района с инверсионным типом гидрогеохимического разреза. Здесь с глубиной минерализация воды понижается и в соответствии с этим увеличиваются число и активность развития почти всех видов бактерий. На развитие микрофлоры основное воздействие оказывает минерализация воды, а не глубина ее залегания.

Влияние роста температуры с глубиной залегания подземных вод на жизнедеятельность микроорганизмов можно про-

Таблица 9.8. Встречаемость микроорганизмов в подземных водах Западно-Сибирского бассейна в зависимости от температуры и глубины залегания вод, %

Глубина, м	Т, °С	Бактерии		
		аэробные	факультативные	анаэробные
До 1000	43—50	50	75	25
До 2000	50—60	44	55	22
Более 3000	74—83	37	75	75

следить на примере Западно-Сибирского бассейна (табл. 9.8).

Высокие температуры наиболее угнетающе действуют на развитие аэробной микрофлоры. Анаэробы в связи с их термофильностью и анаэробностью более приспособлены к существованию в глубоких водоносных горизонтах в условиях восстановительной среды. Так, первым условием для развития сульфатвосстанавливающих бактерий является низкий Eh (от —50 до —150 мВ) при рН 6,2—7,9. Для тионовокислых бактерий, наоборот, нужна окислительная среда.

Таким образом, высокая минерализация воды и увеличение ее температуры ограничивают развитие аэробных микроорганизмов, но полностью не угнетают жизнедеятельности факультативных и анаэробных бактерий. Поэтому в артезианских бассейнах с прямым типом вертикальной гидрогеохимической зональности число и активность развития микроорганизмов в целом уменьшаются с глубиной залегания вод, а в бассейнах с обратной гидрогеохимической зональностью — увеличиваются (до определенных пределов).

9.6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Действие различных потенциалзадающих систем подземных вод и пород, их последовательное «включение» в действие при движении подземных вод и водоносном горизонте или комплексе пород приводит к тому, что в геологических структурах формируется так называемая окислительно-восстановительная зональность подземных вод, которая выражается в закономерном изменении окислительно-восстановительного потенциала этих вод при их движении в структуре. Проявления окислительно-восстановительной зональности подземных вод могут быть весьма разнообразны. Специфика этой зональности связана с гидрогеодинамическими, геохимическими и биологическими особенностями геологических структур. При этом изменение окислительно-восстановительных состояний подземных

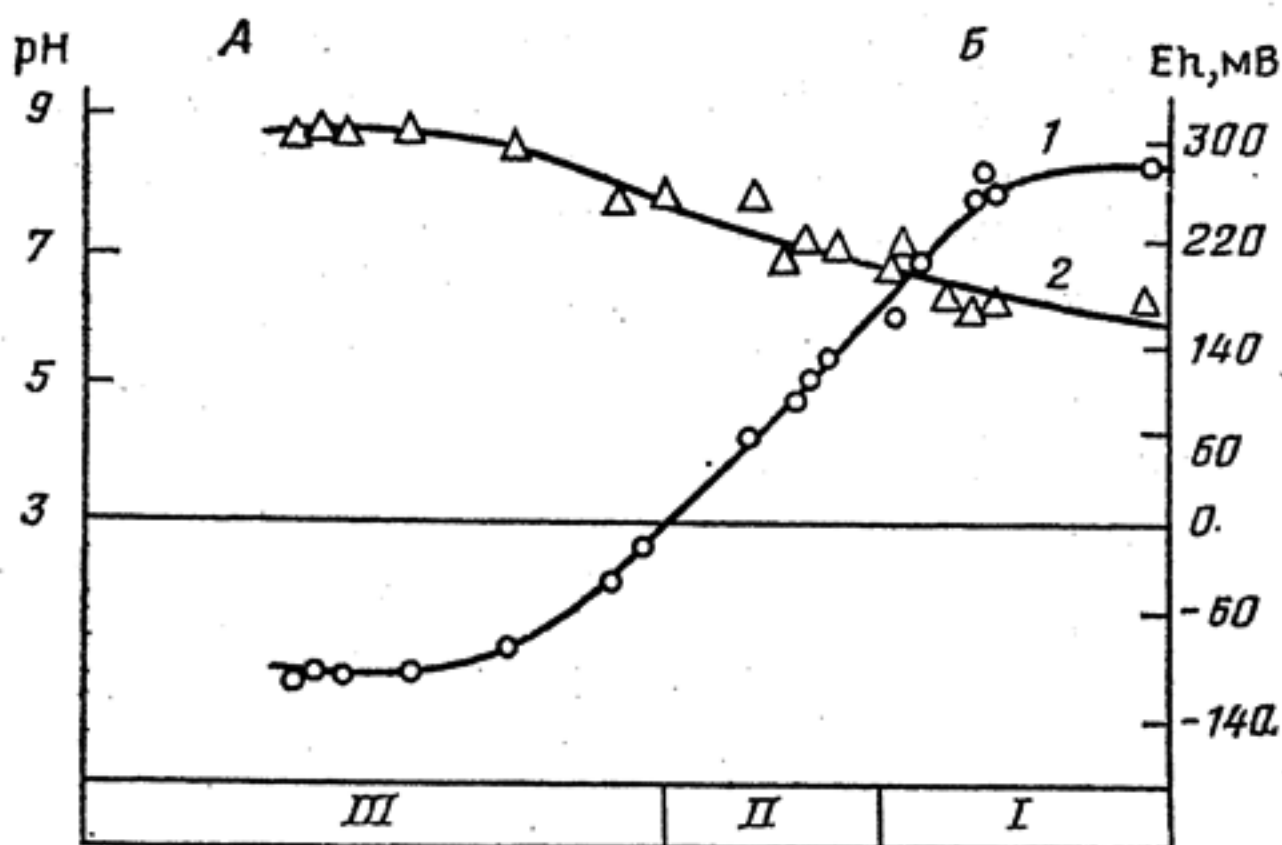


Рис. 9.5. Схема изменения Eh (1) и pH (2) параметров подземных вод нижне-несарматского водоносного комплекса Молдавского артезианского бассейна (по В. П. Закутину). А — Предкарпатский прогиб (Припрутье); Б — область питания горизонта (Приднестровье)

I—III — геохимические типы подземных вод (I — кислородные околонейтральные, II — бескислородно-бессульфидные околонейтральные, III — сульфидные щелочные)

вод тесно связано с изменением их кислотно-щелочных свойств. В частности, уменьшение Eh подземных вод обычно сопровождается их перемещением на Eh—pH диаграммах в щелочную область (см. рис. 4.6). Характер связей Eh—pH при этом, сохраняя общие тенденции может изменяться в зависимости от конкретных гидрогеодинамических, геохимических и биологических ситуаций, возникающих в конкретных геологических структурах. При этом особое влияние на формирование окислительно-восстановительной зональности имеет скорость движения подземных вод — чем ниже скорость движения подземных вод, т. е. чем больше степень взаимодействия подземных вод с породами и чем больше степень отвлечения кислорода на окислительные реакции, тем больше вероятность снижения Eh подземных вод (рис. 9.5).

В настоящее время выделяют следующие виды окислительно-восстановительной зональности подземных вод: горизонтальную (частный случай такой зональности — пластовая зональность напорных вод в водоносных горизонтах) и вертикальную. Пластовая зональность выражается в закономерном и последовательном изменении окислительно-восстановительных свойств подземных вод по пласту. В общей схеме наблюдается следующий ряд: кислородные воды ($Eh > 200$ мВ) → бескислородные и бессульфидные воды (Eh 200—100 мВ) → сульфидные воды ($Eh < 100$ мВ, а чаще менее 0 мВ). Этот ряд отражает последовательное включение в действие потенциалзадающих систем кислорода, железа и серы. Смена действия

этих систем обычно определяется уменьшением скорости фильтрации подземных вод. Чаще окислительно-восстановительная зональность подземных вод ограничена сменой кислородных вод на бескислородные и бессульфидные.

Сульфидные воды с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала формируются далеко не в каждой структуре. Для их формирования необходимы следующие условия: а) предварительное снижение окислительно-восстановительного потенциала до 100 мВ, вследствие деятельности других потенциалзадающих систем, например, кислорода и железа; б) существование источника сульфатов в подземных водах и породах; в) обеспеченность процесса сульфат-редукции соответствующими и достаточными массами органических веществ в породах и подземных водах.

Наиболее часто сульфидные воды с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала формируются в породах, содержащих гипсы, особенно в присутствии в них углеводородных веществ. Как следует из данных, приведенных на рис. 9.5, значение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод в пласте может претерпевать значительные перепады, которые определяются последовательным вводом в действие разных потенциалзадающих систем. На фоне общей окислительно-восстановительной зональности, свойственной данной структуре или данному водоносному горизонту, обычно происходят локальные изменения E_h подземных вод, связанные с наличием: а) границ различных литолого-геохимических комплексов (например, снижение E_h происходит при смене хорошо проницаемых карбонатных пород плохо проницаемыми мелкодисперсными, глинистыми); б) зон вертикальных перетеканий подземных вод из одного водоносного горизонта в другой; в) подтока загрязненных вод и прочих явлений, осложняющих нормальные для данного водоносного горизонта или комплекса условия формирования подземных вод.

Вертикальная окислительно-восстановительная зональность выражается в закономерных изменениях значений E_h подземных вод с глубиной их формирования. Она проявляется как в грунтовых, так и пластовых водах. Грунтовые воды далеко не всегда характеризуются высокими значениями E_h — в них обнаруживаются даже отрицательные его значения. Последнее происходит в тех случаях, когда расход кислорода при окислительных и микробиологических процессах в кинетическом отношении превышает его поступление из атмосферы. Наиболее ярко окислительно-восстановительная зональность проявляется в пластовых водах, градиент изменения E_h которых может быть значительным. Известно, что в случае обогащенности водовмещающих пород и подземных вод органическим веществом вследствие микробиологических процессов происхо-

дит более быстрое снижение Eh подземных вод и переход его от положительных к отрицательным значениям. Например, в нижнесарматском водоносном горизонте Молдавского артезианского бассейна сероводородсодержащие подземные воды с $Eh < 0$, залегают уже на глубине 100—200 м.

Если породы и подземные воды обеднены органическим веществом, то подземные воды с положительными значениями Eh могут опускаться до глубины 1000 м. Такой характер окислительно-восстановительной зональности достаточно часто наблюдается в горно-складчатых регионах, сложенных кристаллическими и метаморфическими породами. Как в грунтовых, так и в пластовых водах существуют различные виды вертикальной окислительно-восстановительной зональности — прямая (уменьшение Eh с глубиной), обратная (увеличение Eh с глубиной), переменная (разнонаправленные изменения Eh). Главные причины формирования таких видов зональности связаны с геохимическими особенностями водовмещающих пород и подземных вод, а также с гидродинамическими особенностями конкретных гидрогеологических структур. В частности, среди этих геохимических особенностей важнейшее значение имеют качественный состав и количество органических веществ, содержащихся в породах и подземных водах.

Контрольные вопросы

1. В трудах каких ученых рассматривается проблема гидрогеохимической зональности?
2. Перечислите виды вертикальной гидрогеохимической зональности и назовите причины ее формирования.
3. В чем отличие пластовой зональности от зональности напластования?
4. Как можно использовать коэффициент водообмена Г. Н. Каменского для выделения гидрогеохимических зон?
5. Назовите условия и факторы, определяющие горизонтальную зональность грунтовых вод.
6. Как Вы понимаете зональность рН, Eh , органического вещества и микрофлоры подземных вод?

Глава 10

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Степень использования подземных вод для хозяйственно-питьевого применения быстро и неуклонно растет. В настоящее время в СССР в общем балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения подземные воды составляют уже 70% и в перспективе их использование будет возрастать.

При характеристике подземных вод как полезного ископаемого в настоящее время используют термин *месторождение*, предложенный А. М. Овчинниковым и в дальнейшем использованный Г. Н. Каменским, Н. И. Плотниковым, Л. С. Язвиным, Б. В. Боровским. Л. С. Язвин и Б. В. Боровский дали следующее определение этого термина: *месторождением подземных вод* называют участки водоносных горизонтов или комплексов, в пределах которых под влиянием естественных или искусственных факторов создаются благоприятные условия для отбора подземных вод определенного состава, отвечающего установленным кондициям, в количестве, достаточном для экономически целесообразного использования.

Основные ресурсы подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении, сосредоточены в современных и древних погребенных аллювиальных отложениях месторождений речных долин; в водоносных горизонтах месторождений артезианских бассейнов; в рыхлых отложениях месторождений конусов выноса предгорных шлейфов и межгорных впадин; в карстовых породах и зонах тектонических нарушений.

В настоящее время в хозяйственно-питьевом водоснабжении используют подземные воды с минерализацией до 1,0 г/л и по согласованию с санитарными органами до 1,5 г/л; однако при смешении с поверхностными водами и при разбавлении маломинерализованными водами могут также использоваться подземные воды с минерализацией от 1,0 до 8 г/л.

Несмотря на малую минерализацию и кажущуюся простоту химического состава подземные воды хозяйственно-питьевого назначения представляют собой достаточно сложные многокомпонентные гидрогеохимические системы. В настоящее время в пресных маломинерализованных подземных водах в различных

I							VII	VIII		
	II	III	IV	V	VI	H	He			
1										
2	Li 0,0п-0,п	Be 0,00п-0,0п	B п	C п-100	N п-100	O п-10	F п-10	Ne		
3	Na п-100	Mg п-100	Al 0,п-п	Si п-10	P 0,0п	S п-100	Cl п-100	Ar		
4	K п	Ca п-100	Sc 0,00п	Ti 0,п	V 0,00п-0,0п	Cr 0,0п	Mn 0,п	Fe п-10	Co <0,00п	Ni 0,0п
	Cu 0,0п	Zn 0,п	Ga 0,п	Ge 0,00п	As 0,0п	Se 0,0п	Br 0,п	Kr		
5	Rb 0,0п	Sr п-10	Y 0,0п	Zr 0,00п	Nb 0,00п	Mo 0,0п	Tc	Ru <0,00п	Rh <0,00п	Pd <0,00п
	Ag <0,00п	Cd 0,0п	In <0,00п	Sn 0,00п	Sb 0,0п	Te 0,00п	I 0,0п	Xe		
6	Cs 0,00п	Ba 0,0п	La 0,0п	Hf <0,00п	Ta 0,00п	W 0,0п	Re 0,00п	Os	Ir <0,00п	Pt <0,00п
	Au <0,00п	Hg 0,00п	Tl 0,00п	Pb 0,0п	Bi <0,00п	Po	At	Rn		
7	Er	Ra п-10 ⁻¹²	Ac	Ku						

ЛАНТАНОИДЫ

Ce 0,00п	Pr <0,00п	Nd <0,00п	Pm <0,00п	Sm <0,00п	Eu <0,00п	Gd <0,00п	Tb <0,00п	Dy <0,00п	Ho <0,00п	Er <0,00п	Tm	Yb 0,00п	Lu <0,00п
-------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	----	-------------	--------------

АКТИНОИДЫ

Th <0,00п	Pa	U 0,0п	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
--------------	----	-----------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Рис. 10.1. Порядок максимальных содержаний химических элементов, мг/л в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения, формирующихся в естественных природных гидрогеологических условиях (M до 1,5 г/л; Eh (-100) ÷ (+400) мВ, pH 5,5—9). Штриховкой выделены элементы, обнаруживаемые в подземных водах

концентрациях обнаруживают около ~80 химических элементов (рис. 10.1). В них содержатся также различные органические вещества, газы и микрофлора [23].

10.1. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Основным документом, регламентирующим качество подземных вод хозяйственно-питьевого назначения и определяющим их пригодность к использованию является ГОСТ «Вода питьевая» (табл. 10.1). Этот ГОСТ кроме обычных макрокомпонентов химического состава подземных вод (Cl^- , SO_4^{2-}) содержит и большое число микрокомпонентов (F, Fe, Mn, As, Be, Sr, Mo, Se, Zn, Cu, Pb). В других странах и, в частности, в США кроме названных микрокомпонентов в питьевых водах также нормируют Cd, Cr, Hg и др. Среди этих микрокомпонентов имеются две группы, различающихся по своим концентрациям и биохимической значимости. Первая группа включает элементы, ПДК которых намного больше их фоновых естественных

Таблица 10.1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) компонентов химического состава питьевых вод (ГОСТ 2874—82)

Токсикологические показатели	ПДК, мг/л	Органолептические показатели	Нормативы и ПДК
Алюминий остаточный	0,5	pH	6,0—9,0
Бериллий (Be)	0,0002	Железо (Fe), мг/л	0,3
Молибден (Mo)	0,25	Жесткость общая, мг-экв/л	7,0
Мышьяк (As)	0,05		
Нитраты (NO ₃ ⁻)	45,0	Марганец (Mn), мг/л	0,1
Свинец (Pb)	0,03	Медь (Cu ²⁺), мг/л	1,0
Селен (Se)	0,001	Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л	500
Стронций (Sr)	7,0	Сухой остаток, мг/л	1000
Фтор (F), для климатических районов:		Хлориды (Cl ⁻), мг/л	350
I и II	1,5	Цинк (Zn ²⁺), мг/л	5,0
III	1,2		
IV	0,7		

Примечание. Для водопроводов, подающих воду без специальной обработки по согласованности с органами Санитарно-эпидемиологической службы, допускается: сухой остаток до 1500 мг/л, общая жесткость до 10 мг-экв/л, железо до 1 мг/л, марганец до 0,5 мг/л.

концентраций в маломинерализованных подземных водах. Таковыми элементами являются Cu (1,0 мг/л), Mo (0,5 мг/л), Pb (0,1 мг/л), Zn (5,0 мг/л). В условиях естественного формирования химического состава подземных вод эти элементы не вносят трудностей в решение проблемы водоснабжения. Увеличение концентраций этих элементов до значений, превышающих ПДК, происходит только в районах соответствующих загрязнений подземных вод.

Вторую группу образуют элементы, ПДК которых близки к их фоновым концентрациям в маломинерализованных подземных водах, мг/л: Fe 0,3, F 0,7—1,5, Be 0,0002, Se 0,001, As 0,05, Sr 7,0, Mn 0,1. Такие концентрации перечисленных элементов в подземных водах образуются в естественных условиях формирования их химического состава и поэтому элементы второй группы вносят наибольшие трудности в решение проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения. Низкие ПДК этих элементов в подземных водах объясняются их органолептическими (F, Mn) и токсикологическими (Be, As, Se, Sr, F, N) свойствами.

Существуют также суммарные обобщающие показатели качества подземных вод. Важной частью оценки качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения является установление их жесткости, определяющей технологические свойства подземных вод. Термин *жесткость* определяет свойства, которые придают воде растворенные в ней соединения кальция и магния. Различают несколько видов жесткости: общую,

устранимую (или временную), неустранимую (или постоянную), карбонатную и некарбонатную. Жесткость, отвечающую общему количеству ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (в мг-экв), называют *общей жесткостью*

$$J_{\text{общ}} = \sum_{\text{мг-экв}} (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}).$$

Жесткость, отвечающая количеству миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} , равному таковому HCO_3^- и CO_3^{2-} , называют *карбонатной жесткостью*. В сущности $J_{\text{карб}} = \sum_{\text{мг-экв}} (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$. Устранимая (временная) и карбонатная жесткости обусловлены одними и теми же гидрокарбонатными (и карбонатными) соединениями кальция и магния, но имеют различное значение. Разница между ними заключается в том, что устранимая жесткость — есть величина экспериментальная, показывающая насколько уменьшается общая жесткость после длительного кипячения воды. Напомним, что при увеличении температуры растворимость CO_2 в воде уменьшается и поэтому при кипячении воды концентрация CO_2 в ней становится меньше равновесной, необходимой для поддержания данных концентраций HCO_3^- . При высоких концентрациях кальция, т. е. при высокой жесткости воды, удаление CO_2 из воды вызывает реакцию $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Карбонатная жесткость является величиной расчетной, вычисляемой по найденному в воде количеству анионов гидрокарбоната и карбоната. Устранимая жесткость всегда меньше карбонатной жесткости (чаще на 1—1,5 мг-экв). *Неустранимая (постоянная) и некарбонатная жесткости* обусловлены хлористыми, сернокислыми, азотнокислыми и другими некарбонатными соединениями кальция и магния. Неустранимая (постоянная) жесткость равна $J_{\text{неустр}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{устр}}$, а некарбонатная — $J_{\text{некарб}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{карб}}$.

При оценке качества подземных вод используют также показатели бактериологической чистоты воды. Известно, что в природе существуют патогенные болезнетворные бактерии (паразиты), нуждающиеся в живом белке, которые могут попадать в подземные воды при разного рода загрязнениях. Они являются возбудителями инфекционных заболеваний — брюшного тифа, паратифа, дизентерии, холеры, инфекционной желтухи, туляремии и ряда других. При бактериальном анализе выделить болезнетворные бактерии сравнительно сложно. Поэтому о загрязнении воды патогенными бактериями судят по наличию в ней кишечной палочки (*Escherichia coli*), живущей в кишечнике человека и животных. Сама палочка безвредна для человека, но ее присутствие в воде указывает на загрязнение воды выделениями человека и животных и на возможное наличие в ней бактерий — возбудителей инфекционных заболеваний. В соответствии с ГОСТ 2874—82 показателями бактери-

ального загрязнения воды служат такие показатели как коли-титр и коли-индекс. *Коли-титр* — это объем воды в миллиметрах, содержащий одну кишечную палочку (норма 300 мл), а *коли-индекс* — число кишечных палочек, находящихся в 1 л воды (норма 3 палочки).

В подземных загрязненных водах могут находиться *ультра-микроорганизмы* — вирусы, размеры которых в тысячи раз меньше размеров обычных бактерий (они проходят через мембранные фильтры). Так, размер вируса полиомиелита составляет всего 8—17 нм (10^{-9} м). На холоде вирусы сохраняют свою активность на протяжении многих лет, они являются стойкими и к повышенным температурам. При инфильтрации и фильтрации воды в породах вирусы не задерживаются в ней и могут мигрировать с водой на большие расстояния, вызывая вирусные инфекции. Специальные вирусологические исследования направлены на предотвращение теоретически существующей возможности передачи вирусных заболеваний через воду.

Санитарное состояние питьевой воды определяется также количеством колоний бактерий при посеве на среде МПА (мясопептонный агар), на котором прорастают в основном сапрофиты, другие же бактерии при этом не выявляются (норма по ГОСТу — 100 клеток в 1 мл воды). Если в подземных водах общее количество бактерий, выделенных методом посева на питательных средах, невелико и не превышает допустимой нормы, то в сточных водах оно может достигать 11 млн клеток в 1 мл.

В практике микробиологических исследований широко применяется метод прямого счета бактерий непосредственно под микроскопом (по А. С. Разумову), который обычно и дает общую количественную характеристику бактериального населения подземных вод. Величина отношения количества сапрофитов к общему числу бактерий также может косвенно характеризовать состав бактериальной микрофлоры, так как сапрофиты развиваются при наличии в воде белковых соединений, часто являющихся показателями загрязнения. Среднее значение этого отношения примерно равно: для чистых вод 10^{-4} , загрязненных 10^{-3} и грязных 10^{-2} . В незагрязненных подземных водах оно минимально (10^{-4} — 10^{-6}). Некоторые данные о содержании бактерий в подземных водах приведены в табл. 10.2.

Важно знать, что ухудшение качества воды по макро- и микрокомпонентам, органическим веществам часто приводит к ухудшению бактериологических показателей воды. В ряде случаев в воде появляются синезеленые водоросли в количестве до 200 тыс. клеток в 1 мл воды и более. При оценке качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения обычно необходимо знать сколько содержится органических веществ в этих водах. Общее их количество приблизительно может быть

Таблица 10.2. Содержание бактерий в пресных подземных водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна (по Н. А. Плотникову)

Объект	Число проб	Число сапрофитов (посев на МПА), кл/мл	Общее число бактерий (прямой счет), тыс. кл/мл	Отношение сапрофитов к общему числу бактерий
Г. Ногинск	2	4—10	5—8	10^{-3}
Пос. Зеленый	1	12	10—12	10^{-3}
Г. Подольск	3	8—25	63—68	10^{-4}

оценено величиной различных видов окисляемости (перманганатной, бихроматной и др.).

Наиболее распространенным в гидрогеохимической практике является метод *перманганатной окисляемости* ($O_{\text{перм}}$), основанный на окислении органических веществ, присутствующих в воде, перманганатом калия $KMnO_4$ в сернокислой среде. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода на литр. Этот метод не дает полной количественной характеристики содержания органических веществ, так как перманганатом калия обычно окисляется 25—50% от их суммы. В то же время получаемые этим методом значения могут быть завышенными за счет окисления двухвалентного железа, сероводорода, сульфидов и нитритов. Эти компоненты должны всегда определяться отдельно и их величины, пересчитанные на окисляемость необходимо вычитать из найденной величины окисляемости (1 мг H_2S соответствует 0,47 мг O; 1 мг NO_2^- — 0,35 мг O; 1 мг Fe^{2+} — 0,14 мг O).

Наиболее точные данные, получаемые методом перманганатной окисляемости, относятся к пресным водам, в которых содержание хлоридов не превышает 300 мг/л и не содержится неорганических восстановленных соединений. Типичным содержанием $O_{\text{перм}}$ в подземных водах хорошего качества отличаются воды каменноугольных водоносных горизонтов Московского артезианского бассейна (без признаков загрязнения), где перманганатная окисляемость составляет всего около 1 мг O/л.

Почти полное окисление органических веществ достигается при применении метода *бихроматной окисляемости*, основанного на применении в качестве окислителя бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в сернокислой среде. При этом окисляется 95—98% органических веществ. В этом методе, как и при перманганатной окисляемости, должна учитываться поправка на окисление неорганических восстановленных соединений. В химической литературе метод бихроматной окисляемости известен так же как метод химического потребления кислорода (ХПК). По ве-

личине бихроматной окисляемости можно приблизительно рассчитать содержание $C_{орг}$ (в мг/л) по формуле $C_{орг} = B \cdot 12/32$ (где B — бихроматная окисляемость, мг О/л).

Довольно часто количественная оценка органических веществ подземных вод дается с использованием метода БПК₅ — биохимического потребления кислорода после 5-суточного хранения пробы воды. При этом окисление органических веществ происходит под действием микроорганизмов. Значение ХПК и БПК₅ могут быть близкими в случае, если в воде присутствуют биохимически легко окисляющиеся органические вещества (при этом $ХПК = 1,4 БПК_5$).

Наиболее точной количественной характеристикой общего содержания органических веществ в подземных водах является $C_{орг}$, который определяют специальными методами [18]. При детальном исследовании геохимии подземных вод хозяйственно-питьевого назначения также широко используют различные методы определения в них индивидуальных органических веществ. Органические вещества, обнаруживаемые в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения, охарактеризованы в работе [23].

Важно знать, что многие органические вещества определяют цветность подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Среди них важнейшее значение принадлежит гумусовым веществам. Они являются высокомолекулярными веществами сложного строения и постоянно присутствуют в таких подземных водах в количествах от n до $n \cdot 10$ мг/л. Среди них для нас важнейшее значение имеют гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК). Максимальные количества гумусовых веществ содержатся в грунтовых водах севера европейской части СССР, а также в грунтовых водах Мещеры, Белорусского и Украинского Полесья. Содержания гумусовых веществ в этих грунтовых водах достигают 100 мг/л. При этом отношение между концентрациями гуминовых и фульвокислот обычно находится на уровне 1:10. С ростом аридности климата содержания гумусовых веществ в грунтовых водах уменьшаются и в наиболее аридных зонах не превышают 1 мг/л.

10.2 ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ ВАЖНЕЙШИХ НОРМИРУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

10.2.1. Стронций

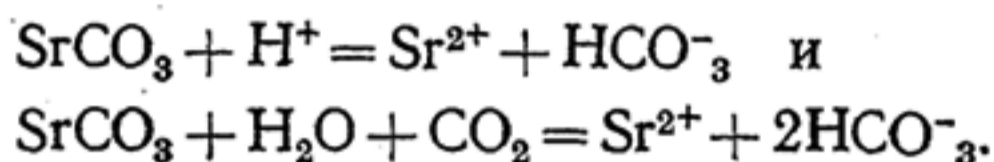
В образованиях земной коры и в подземных водах стронций является геохимическим аналогом кальция. Растворимость соединений этих элементов с ведущими анионами подземных вод близка. Так, $ПР_{CaCO_3}$ и $ПР_{SrCO_3}$ составляет соответственно

$3,3 \cdot 10^{-9}$ и $5,2 \cdot 10^{-10}$; $PP_{CaSO_4} 3,7 \cdot 10^{-5}$; $PP_{SrSO_4} 2,1 \cdot 10^{-7}$. Стронций так же как и кальций является слабым комплексообразователем.

	$\lg K'$		$\lg K'$
$Sr^{2+} + OH^- = SrOH^+$	0,96	$Sr^{2+} + HCO_3^- = SrHCO_3^+$	1,24
$Sr^{2+} + F^- = SrF^+$	0,25	$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3^0$	2,9
$Sr^{2+} + Cl^- = SrCl^+$	0,03	$Sr^{2+} + NO_3^- = SrNO_3^+$	0,58
$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4^0$	2,55	$Sr^{2+} + \Phi K^{2-} = Sr\Phi K^0$	3,6

В то же время стронций, имея меньшую энергию гидратации, чем кальций, имеет большую способность к сорбционным и ионообменным процессам (исходя из энергии гидратации по способности к сорбции двухвалентные ионы располагаются в следующий ряд: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$).

Сульфаты и хлориды стронция хорошо растворимы (табл. 6.1). Менее растворимым является стронцианит $SrCO_3$ ($PP_{SrCO_3} 5,2 \cdot 10^{-10}$, но его растворимость как и растворимость $CaCO_3$, увеличивается при снижении рН среды и увеличении концентрации CO_2 в системе, так как



Гораздо более растворимым соединением является $SrSO_4$ ($PP 2,1 \cdot 10^{-7}$). Это геохимически уже высокая растворимость. Несложный расчет, исходя из произведения растворимости, показывает, что в подземной воде с минерализацией ~ 1 г/л, содержащей 90—100 мг/л SO_4^{2-} при насыщении ее $SrSO_4$ должно содержаться 70—80 мг/л стронция (принятые коэффициенты активности 0,5). Если концентрации SO_4^{2-} увеличатся от 100 до 1000 мг/л, то содержания стронция в соответствии с правилом произведения растворимости только приблизятся к кондиционным (7 мг/л). Это означает, что SO_4^{2-} весьма слабый осадитель стронция и поэтому в сульфатных водах всегда могут содержаться концентрации стронция, превышающие его кондиционные содержания.

Уменьшение концентраций стронция до значений менее ПДК в связи с нарастанием концентраций сульфатов может происходить только при их концентрациях более ~ 1000 мг/л, но эти значения уже выше предельно допустимых концентраций сульфатов в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения.

Содержания стронция в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения изменяются от < 1 мг/л в грунтовых водах наиболее увлажненных районов гумидной зоны до 30 мг/л в напорных пластовых и трещинно-пластовых водах повышенной минерализации. При этом надо подчеркнуть, что концентрации стронция, превышающие ПДК, достаточно распространенное для подземных вод явление. Сульфаты и хлориды стронция —

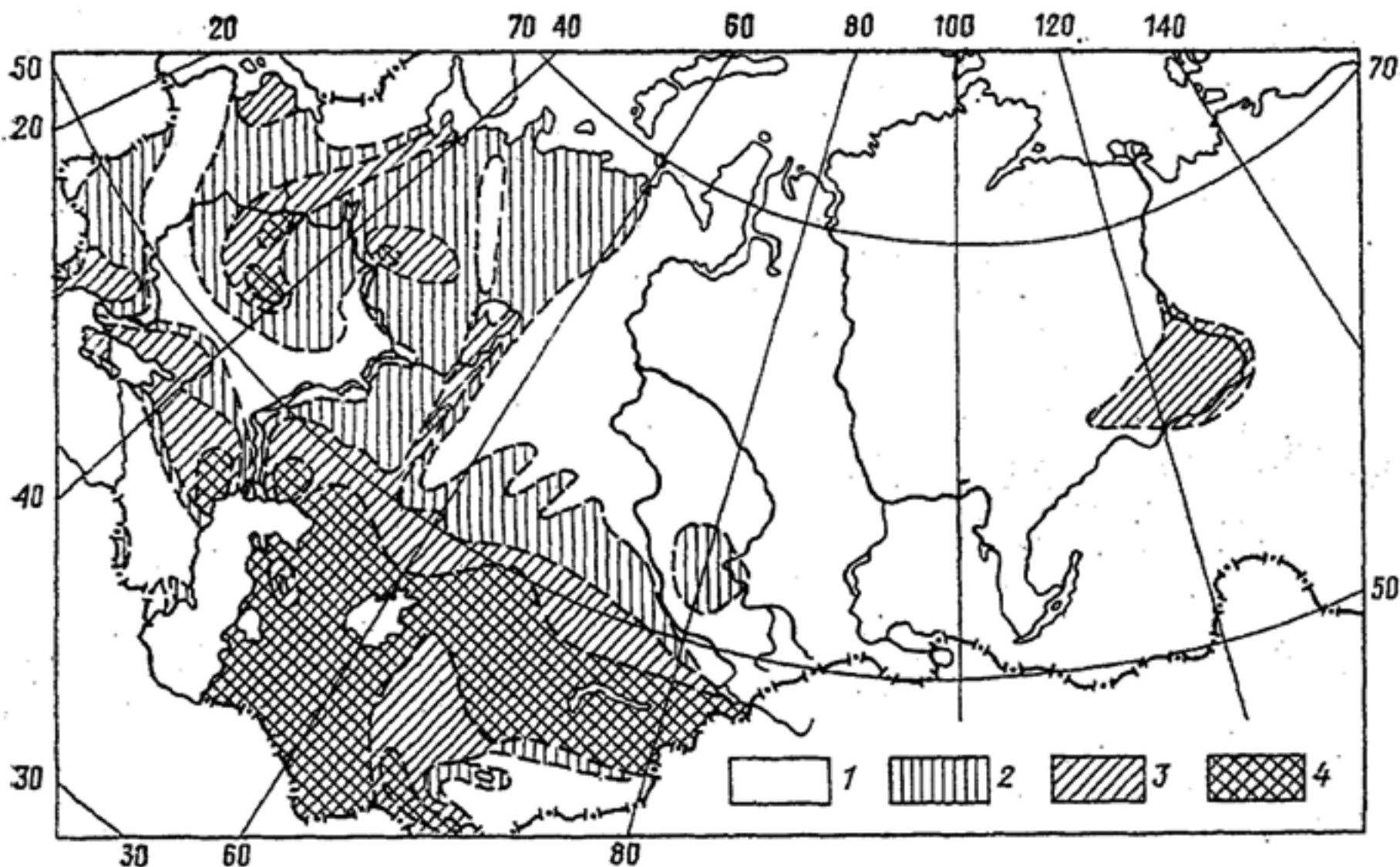


Рис. 10.2. Схема распространения стронция в маломинерализованных водах первого от поверхности водоносного горизонта (по М. С. Галицыну)
 Вероятные преобладающие содержания стронция, мг/л: 1 < 0,5; 2 — 0,5—2,0; 3 — 2,0—7,0; 4 — > 7,0

хорошо растворимые соединения, поэтому в общей схеме геохимической зональности подземных вод содержания стронция в грунтовых, а также в напорных пластовых и трещинно-жильных водах различных гидрогеологических структур увеличиваются с ростом их минерализации. Это особенно характерно для подземных вод, увеличение минерализации которых происходит в результате нарастания концентраций Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- . Поэтому в общем случае существует геохимическая зональность распространения стронция в подземных водах (рис. 10.2), принципиально соответствующая распространению в них кальция. В связи с этим грунтовые воды аридной зоны обычно обогащены стронцием, а в схеме вертикальной зональности напорных подземных вод увеличивается концентрация стронция совместно с нарастанием в них концентраций кальция.

Имеются две основные генетические причины накопления стронция в подземных водах — испарительное концентрирование грунтовых вод в аридной зоне и увеличение минерализации напорных вод при взаимодействии с породами, содержащими сульфаты кальция и стронция. Это распространенные явления и поэтому имеется достаточно много гидрогеохимических провинций, подземные воды которых (грунтовые и напорные) содержат концентрации стронция, превышающие ПДК. Типичные примеры таких гидрогеохимических провинций: Казахстанская,

где в грунтовых водах с минерализацией несколько граммов на литр содержания стронция увеличены до 10 мг/л; Молдавская провинция, где в $\text{SO}_4\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ напорных водах гипсоносного тортон-сарматского водоносного горизонта содержания стронция увеличены до 25 мг/л при общей минерализации этих вод всего 2—3 г/л; Московская, где в $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ и $\text{SO}_4\text{-Ca}$ водах гипсоносных пород содержания стронция достигают 20 мг/л. Повышенные (5—15 мг/л) содержания стронция известны также в подземных водах пермских гипсоносных пород Русской платформы и Предуральяского прогиба. На фоне таких региональных зональных распространений стронция в подземных водах существуют локальные возрастания его концентраций, особенно характерные для участков распространения в породах целестина и других стронцийсодержащих минералов, а также для районов распространения карбонатных рифовых массивов, породы которых часто обогащены стронцием. Характерной особенностью подземных вод на таких участках является снижение значений Ca/Sr до 5—15.

Расчеты, основанные на методах химической термодинамики, показали, что основные состояния стронция в маломинерализованных подземных водах представлены Sr^{2+} , SrSO_4^0 , SrCO_3^0 . Последние две формы в маломинерализованных водах могут иметь значение только соответственно в сульфатных и карбонатных (при $\text{pH} > 8,5$) водах. Но даже в таких водах значимость этих сульфатных и карбонатных форм не превышает 10—20%. Поэтому основное состояние стронция в маломинерализованных водах хозяйственно-питьевого назначения это Sr^{2+} . Отсюда следует, что распределения стронция в маломинерализованных водах должны ограничиваться произведением растворимости наименее растворимого соединения, каковым является SrCO_3 . Поэтому содержания стронция в таких подземных водах уменьшаются с ростом в них концентраций $\Sigma \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и в связи с этим щелочные $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$ воды всегда содержат минимальные концентрации стронция.

Важное биогеохимическое значение имеет величина Ca/Sr подземных вод. При малых (< 100) значениях Ca/Sr в подземных водах использование подземных вод может привести к возникновению среди населения Уровской эндемии. При одновременном в кинетическом отношении переходе стронция и кальция из «средних» магматических и осадочных пород должны формироваться подземные воды с величиной Ca/Sr порядка $n \cdot 100$. В реальных подземных водах изменчивость этих соотношений гораздо большая. В грунтовых водах оно изменяется от 5—15 в подземных водах зон целестиновой минерализации до $n \cdot 100$ в более минерализованных водах аридной зоны. Причина увеличения значения Ca/Sr в грунтовых водах аридной зоны заключается в том, что в соответствии с энергетическим рядом

сорбции двухвалентных элементов стронций лучше, чем кальций сорбируется глинистыми образованиями и при увеличении минерализации подземных вод в мелкодисперсных породах рост концентраций кальция обгоняет рост концентраций стронция.

10.2.2. Железо

Общие сведения о гидрогеохимии железа. Железо широко распространено в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. Этот элемент осложняет решение проблемы водоснабжения во многих регионах. Следующие химические свойства железа определяют его геохимию в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения: а) малая растворимость гидроксида железа ($\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} 1,6 \cdot 10^{-39}$) и высокая растворимость гидроксида ($\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} 7,9 \cdot 10^{-16}$); б) окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ с последующим гидролизом $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ и образованием малорастворимого гидроксида $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3(\text{тв})$; в) образование малорастворимых соединений со многими анионами подземных вод ($\text{ПР}_{\text{FeCO}_3} n \cdot 10^{-11}$, $\text{ПР}_{\text{FePO}_4} n \cdot 10^{-27}$); г) способность Fe^{3+} к образованию устойчивых комплексных соединений с органическими веществами гумусового ряда — с фульво- и гуминовыми кислотами, а также с некоторыми неорганическими анионами подземных вод, особенно с OH^- . Ниже приведены константы устойчивости комплексных соединений, образуемых Fe^{3+} с этими анионами:

	$\lg K'$		$\lg K'$
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^+$	4,5	$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^{2+}$	11,8
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^0$	7,4	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	22,3
		$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	30,0
		$\lg K'$	
$\text{Fe}^{2+} + \text{ФК}^{2-} = \text{FeФК}^0$	4,7		
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{ФК}^{2-} = \text{Fe}(\text{ФК})_2^{2-}$	8,0		
$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} = \text{FeФК}^+$	7,1		
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{ФК}^{2-} = \text{Fe}(\text{ФК})_2^+$	12,5		
$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} + \text{OH}^- = \text{FeФК}(\text{OH})^0$	20,1		
$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{FeФК}(\text{OH})_2^-$	30,5		

Указанные химические свойства железа определяют его основные миграционные формы в подземных водах: Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$, $\text{Fe}(\text{ФК})_n^{3-2n}$. Eh — рН поля преобладания различных неорганических форм железа в подземных водах показаны на рис. 10.3, из которого следует, что в околонеutralных подземных водах с низкими (менее +250 мВ) положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала (в таких водах кислород уже практически отсутствует) железо находится в виде Fe^{2+} . Если окислительно-восстановительный потенциал подземных вод увеличится вследствие роста в них концентраций кислорода, то произойдет окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$.

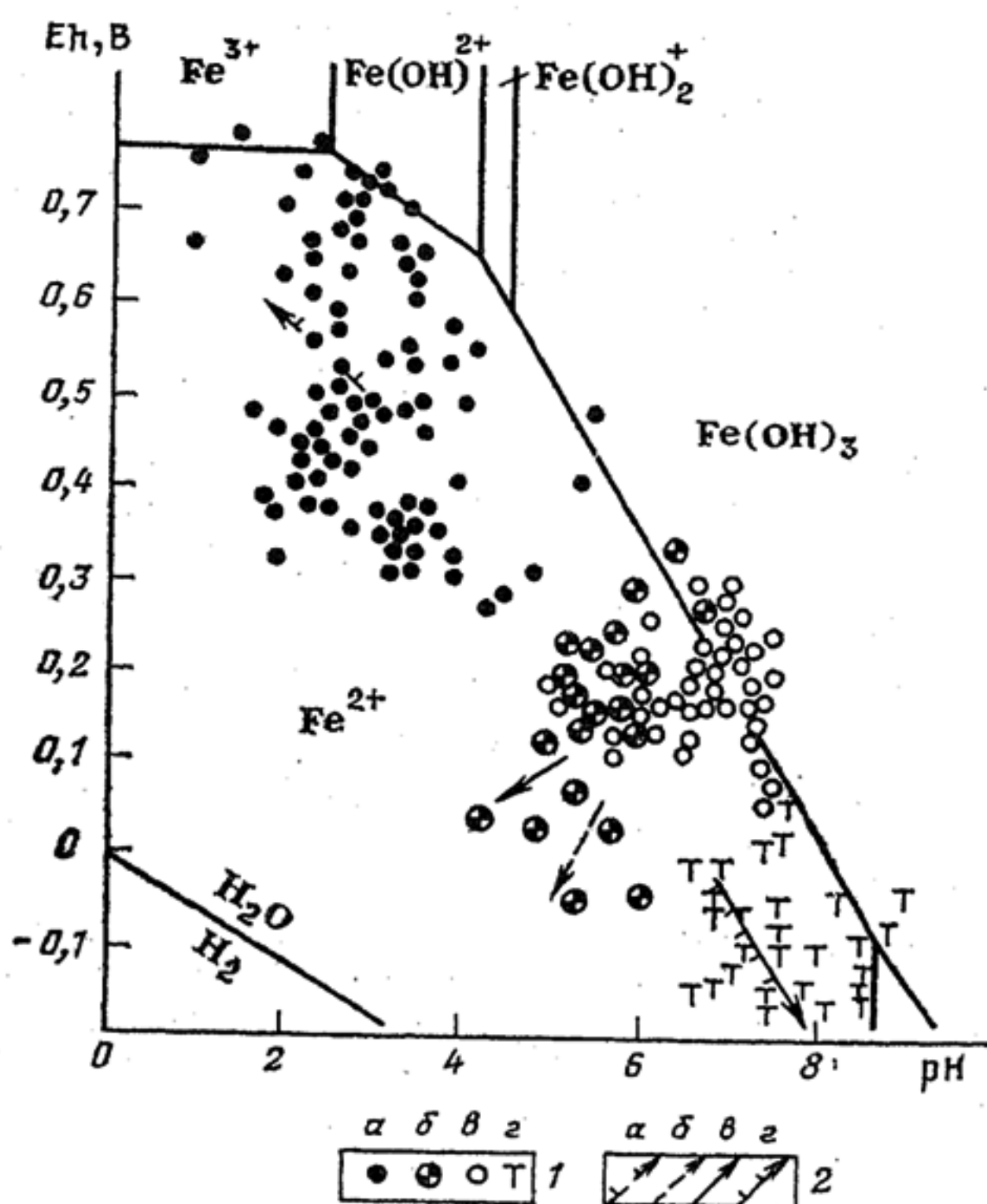


Рис. 10.3. Положение железосодержащих подземных вод на Eh—pH диаграмме Fe—H₂O:

1 — типы железосодержащих вод (а — кислые районов сульфидных месторождений, б — грунтовые с высокими концентрациями органических веществ, в — бескислородные и бессульфидные; г — сульфидные; 2 (а—г) — направления увеличения концентраций железа соответственно в перечисленных выше типах вод

Растворимость Fe(OH)₃ минимальна и это означает, что процесс гидролиза $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ должен привести к образованию труднорастворимого гидроксида железа. Этот процесс визуально проявляется в том, что на выходе бескислородных железосодержащих подземных вод с низкими положительными значениями Eh на поверхность, образуется осадок бурового гидроксида железа. Такие осадки можно наблюдать в скважинах, особенно в их прифильтровой зоне, в коммунально-бытовых механизмах, при естественной разгрузке напорных вод и т. д. Специальным расчетом установлено, что если подземные воды не содержат комплексообразующих органических веществ, после осаждения гидроксида железа в них может быть только около 20 мкг/л железа. Таким образом, процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ в таких ситуациях должен приводить к практическому очищению подземных вод от железа.

Совершенно иная геохимическая ситуация формируется в подземных водах, если эти воды содержат значительные концентрации фульво- и гуминовых кислот. Высокая устойчивость комплексных соединений Fe^{3+} с анионами этих кислот приводит к тому, что в подземных водах, содержащих фульво- и гуминовые кислоты, $Fe(III)$ находится уже не в виде Fe^{3+} , а в виде устойчивых комплексных соединений типа $Fe(ФК)_n^{3-2n}$. Процесс комплексообразования приводит к резкому усилению миграционной способности $Fe(III)$ в кислородсодержащих подземных водах. Содержание Fe^{3+} в кислородсодержащих подземных водах, имеющих органические вещества гумусового ряда, могут увеличиваться до 10—20 мг/л и более. Такие железосодержащие подземные воды широко распространены в пределах заболоченных территорий Мещеры, Белорусского и Украинского Полесья и особенно во многих северных регионах — в Карелии, Архангельской, Вологодской областях и др.

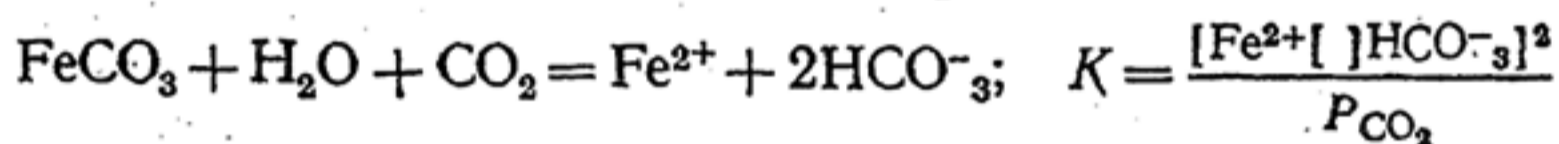
Причина накопления железа в подземных водах в присутствии органических веществ вызвана тем, что комплексные соединения Fe^{3+} с органическими веществами способны противостоять его гидролизу. Такая способность обусловлена тем, что «скрытый» в устойчивом комплексном соединении ион Fe^{3+} координационно химически защищен от взаимодействия с OH^- . Только при значительном увеличении концентраций OH^- , т. е. при высоких (более 7,5—8,0) рН подземных вод ион OH^- вытесняет анионы фульвокислот из координационной сферы комплексных соединений и последовательно через образование смешанных комплексных соединений (например, $Fe(ФК)_2^- + OH^- = FeФК(OH)^0 + ФК^{2-}$; $FeФК(OH)^0 + 2OH^- = Fe(OH)_3^0 + ФК^{2-}$) образует гидроксид железа. Этот процесс разрушения комплексных соединений является достаточно длительным и поэтому подземные воды, содержащие органические вещества, гораздо труднее очищаются от железа.

Геохимические типы железосодержащих подземных вод и их гидрогеохимические провинции. Среди железосодержащих подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении различают два основных геохимических типа: бескислородно-бессульфидные напорные воды артезианских бассейнов и грунтовые воды с высокими содержаниями органических веществ.

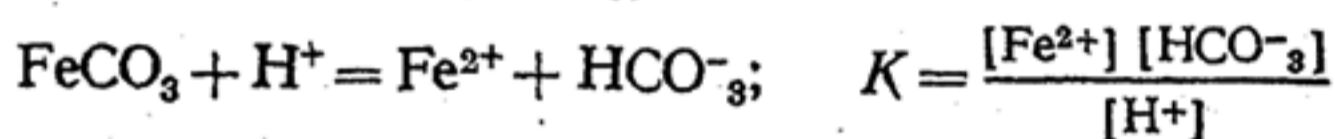
Бескислородно-бессульфидные напорные воды — наиболее распространенный геохимический тип железосодержащих подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении. Такие воды формируются в верхних горизонтах многих артезианских бассейнов, а также в корях выветривания и зонах тектонических нарушений массивов кристаллических пород. Эти воды имеют максимальные (десятки мг/л) среди подземных вод хозяйственно-питьевого назначения

содержания железа. Причина накопления высоких концентраций железа в том, что гидрогеологические условия формирования таких вод, заключающиеся в обычном перекрытии их водупорами, приводят к исчезновению в них кислорода и соответственно к установлению низких (100—250 мВ) положительных значений окислительно-восстановительного потенциала. На Eh—pH диаграмме такие подземные воды всегда находятся в поле Fe^{2+} и эта форма является основной миграционной формой железа в этих водах (рис. 10.3). Распределение концентраций железа в бескислородно-бессульфидных подземных водах контролируется растворимостью его карбоната $FeCO_3$ (IP_{FeCO_3} , $2,9 \cdot 10^{-11}$). В реальных гидрогеохимических условиях околонейтральных подземных вод, когда концентрации карбонатных ионов ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) значительно превышают концентрации OH^- , именно это соединение регламентирует распределение Fe^{2+} . Концентрации OH^- , которые существуют в околонейтральных подземных водах недостаточны для осаждения железа в виде $Fe(OH)_2$. Это можно видеть на рис. 10.4, где показано изменение степени насыщения железосодержащих подземных вод по отношению к соединениям $FeCO_3$ и $Fe(OH)_2$.

Растворение соединения $FeCO_3$ в подземных водах происходит в соответствии со следующими реакциями:



$$\text{или } [Fe^{2+}] = K \frac{P_{CO_2}}{[HCO_3^-]^2};$$



$$\text{или } [Fe^{2+}] = K \frac{[H^+]}{[HCO_3^-]}.$$

Из этих реакций следует, что условием благоприятным для увеличения концентраций Fe^{2+} в бескислородных и бессульфидных водах является рост концентраций CO_2 в системе и уменьшение pH. На рис. 10.4 показано, что при снижении pH термодинамически возможные концентрации Fe^{2+} в подземных водах резко увеличиваются и могут значительно превышать те реальные их концентрации, которые в них формируются. С ростом pH подземные воды приближаются к насыщению по $FeCO_3$ и дальнейшее накопление Fe^{2+} в этих водах замедляется. Вследствие простых миграционных форм железа бескислородно-бессульфидные подземные воды быстро очищаются от железа при аэрировании.

Грунтовые воды с высокими концентрациями органических веществ формируются в первых от по-

$$\lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}{\text{ПР}_{\text{FeCO}_3}}$$

$$\lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{OH}^-}^2}{\text{ПР}_{\text{Fe(OH)}_2}}$$

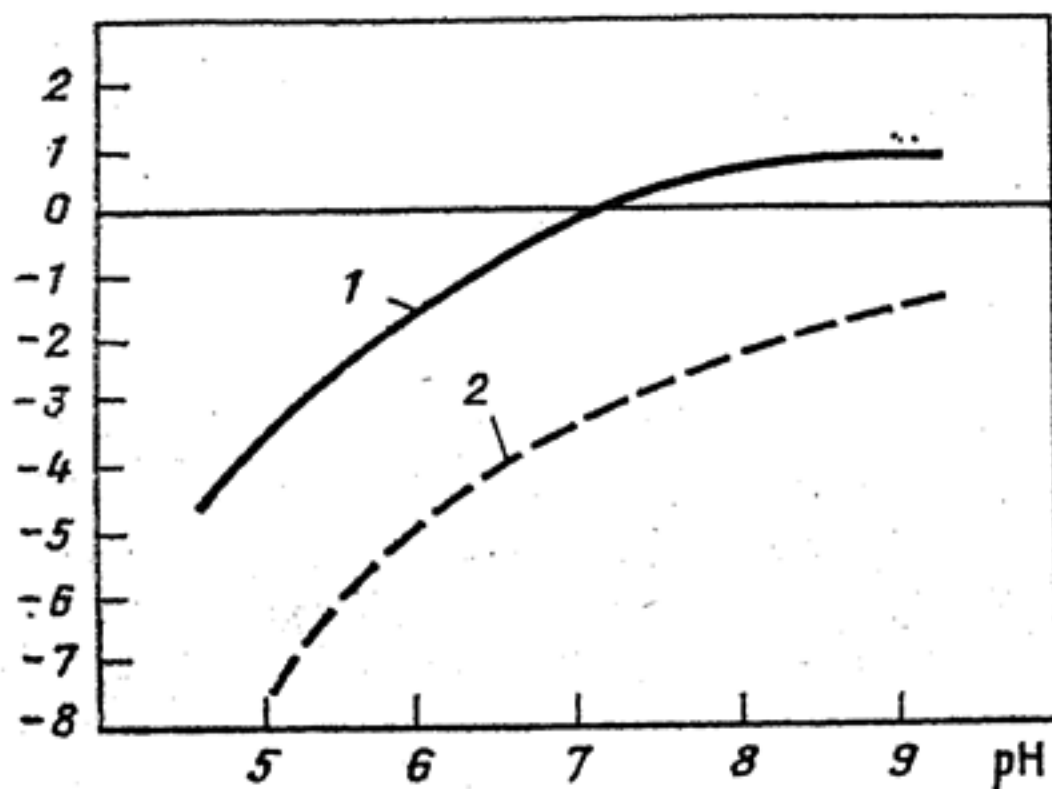


Рис. 10.4. Зависимость степени насыщения подземных вод по FeCO_3 и Fe(OH)_2 от pH для 25°C (расчет с учетом комплексообразования):
1—2 — изменение степени насыщения соответственно по FeCO_3 и Fe(OH)_2

верхности горизонтах районов гумидного климата. Их геохимический облик определяется слабокислой реакцией ($\text{pH} < 7$), значениями окислительно-восстановительного потенциала от $+250$ до $+400$ мВ и высокими содержаниями органических веществ — концентрации ФК+ГК достигают $25\text{—}50$ мг/л и более. При этом в составе подземных вод резко преобладают фульвокислоты, доля которых в сумме органических веществ достигает 90% . Концентрации железа в таких водах достигают нескольких, а иногда и десятков миллиграммов на литр. При этом среди миграционных форм железа резко преобладают комплексные соединения Fe^{3+} с фульвокислотами.

Комплексообразование с ФК резко увеличивает миграционную способность Fe^{3+} в таких кислородсодержащих подземных водах. В присутствии органических веществ в околонеutralных средах гидролиз Fe^{3+} практически не происходит и это способствует его активному накоплению в этом геохимическом типе подземных вод. Высокая степень устойчивости комплексных соединений железа с органическими веществами определяет трудность его удаления из них. Аэрирование подземных вод с высокими концентрациями ФК обычно не приводит к полному удалению железа в течение длительного времени. Для его удаления из таких вод при сохранении околонеutralной среды необходимо использовать специальные реагенты, разрушающие комплексные соединения.

Формирование рассмотренных геохимических типов подземных вод в системе водоносных горизонтов зонально, т. е. оно подчинено уже рассмотренным горизонтальной и вертикальной геохимическим зональностям подземных вод. И это имеет своим следствием образование особых гидрогеохимических провинций

железосодержащих подземных вод. Понятие о *гидрогеохимических провинциях* с повышенными содержаниями элементов, нормируемых в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения, впервые было рассмотрено в работе [23]. Такие провинции характеризуются следующими свойствами: а) высоким уровнем фоновых концентраций нормируемых элементов, приближающихся к ПДК или даже превышающих их; б) высокой частотой встречаемости в подземных водах концентраций элементов, превышающих ПДК; в) значительными временными изменениями концентраций химических элементов, типичных для данной провинции, в подземных водах.

Применительно к провинциям железосодержащих подземных вод эти свойства означают высокий уровень фоновых концентраций железа, высокую частоту встречаемости повышенных концентраций железа в подземных водах, значительные временные изменения содержания железа в подземных водах. Имеются две главные особенности химического состава подземных вод, которые определяют формирование таких гидрогеохимических провинций: высокие концентрации органических веществ гумусового ряда, а при отсутствии или при малых концентрациях органических веществ — низкие (100—250 мВ) положительные значения окислительно-восстановительного потенциала.

Первая ситуация характерна для грунтовых вод гумидной зоны, вторая для бескислородно-бессульфидных напорных подземных вод артезианских бассейнов, вод кор выветривания и трещинно-жильных вод гидрогеологических массивов. В связи с этим в общей схеме горизонтальной гидрогеохимической зональности грунтовых вод провинция железосодержащих подземных вод занимает практически всю гумидную зону с максимальными проявлениями в Мещере, Полесье, Карелии, в Архангельской и других областях севера европейской части СССР (рис. 10.5). Бескислородно-бессульфидные подземные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала распространены во многих артезианских бассейнах. Такие артезианские бассейны являются гидрогеохимическими провинциями железосодержащих подземных вод. К их числу относятся Московский, Днепровско-Донецкий, Припятский и другие артезианские бассейны европейской части СССР и особенно малые артезианские бассейны Дальнего Востока. Гидрогеохимическими провинциями железосодержащих подземных вод также являются многие массивы кристаллических метаморфических или метаморфизованных и т. д. пород, в корях выветривания которых распространены подземные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала. Типичными в этом отношении являются Украинский кристаллический массив (особенно его северная часть), Донецкая и Уральская складчатые области, гидрогеологические мас-

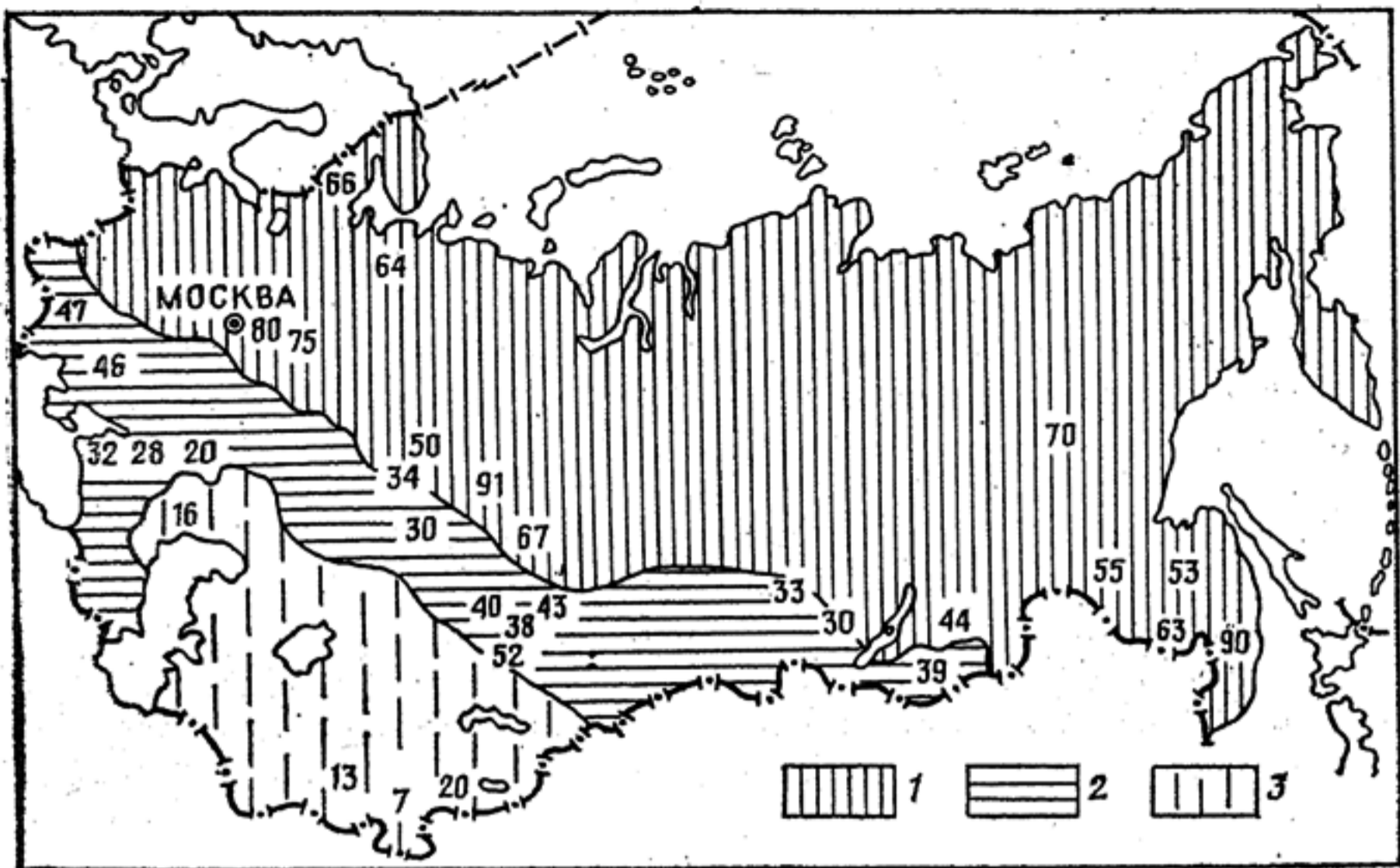


Рис. 10.5. Схема распространения повышенных относительно ПДК концентраций железа в подземных водах первого от поверхности горизонта, в процентах от общего числа (n более 1000) проб
 1 — более 50, 2 — 50—20, 3 — менее 20

сивы Сибири и Дальнего Востока). Степень распространения железосодержащих подземных вод в таких гидрогеохимических провинциях особенно увеличивается при региональной сульфидизации вмещающих пород, поэтому многие рудные регионы (Большой и Малый Кавказ, Урал, Алтай и др.) являются крупнейшими провинциями железосодержащих подземных вод. При выделении провинций железосодержащих подземных вод важно знать, что главным фактором, контролирующим распределение железа в подземных водах, чаще является не общий их химический состав, а значения окислительно-восстановительного потенциала. В связи с этим распределения железа в подземных водах любой гидрогеохимической провинции более подчинены окислительно-восстановительной зональности, а не общей геохимической.

10.2.3. Марганец

Общие сведения о гидрогеохимии марганца. В Eh — рН диапазоне подземных вод хозяйственно-питьевого назначения марганец может быть двух-, трех- и четырехвалентным. Но наиболее распространенными в них являются соединения Mn (II). Геохимию марганца в подземных водах определяют следующие его химические свойства.

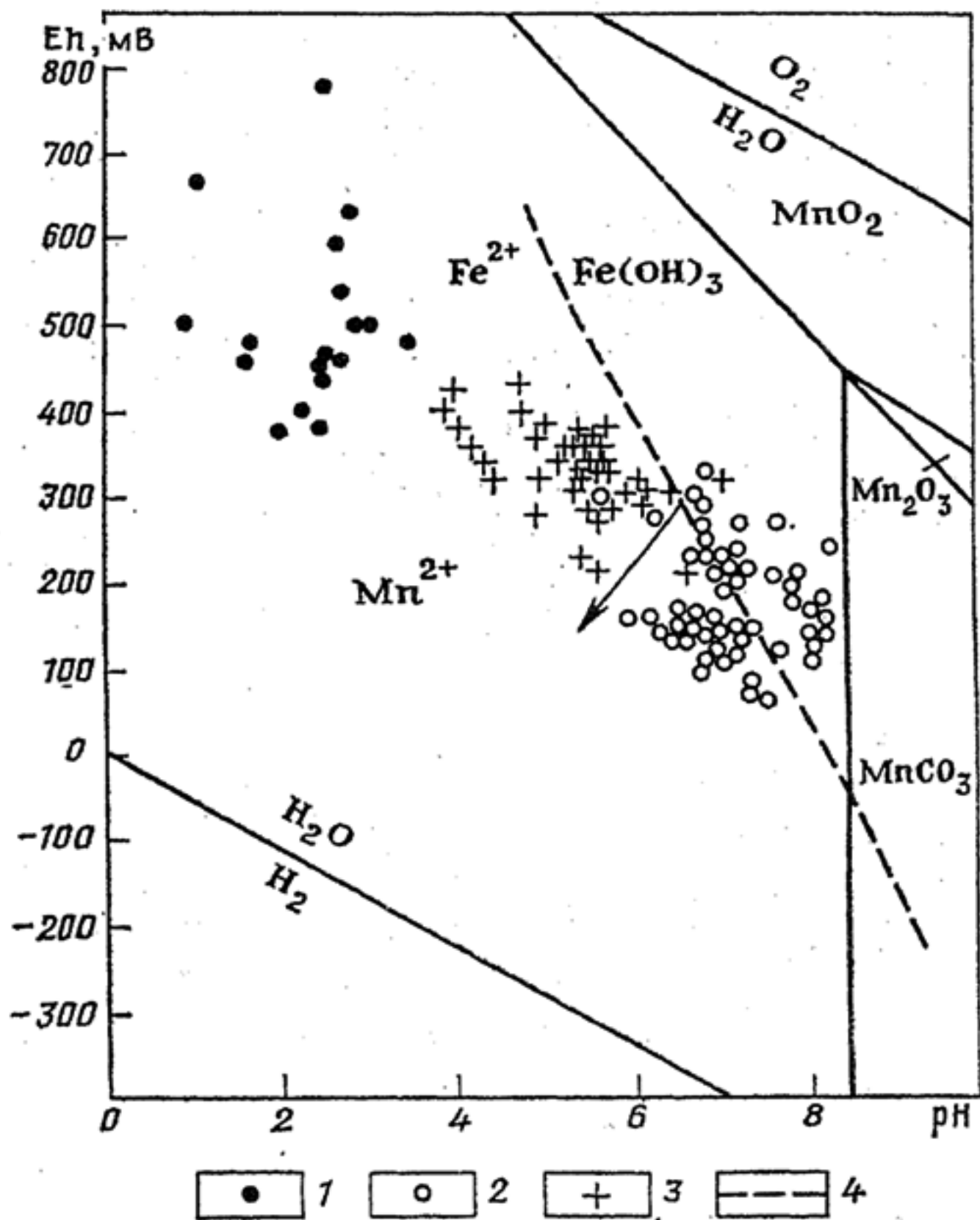


Рис. 10.6. Положение марганецсодержащих (более 0,1 мг/л) подземных вод на Eh—pH диаграмме Mn^{2+} — H_2O — CO_3^{2-} (Eh—pH границы проведены для $\Sigma \text{Mn } 10^{-6}$ моль/л при суммарной концентрации карбонатов 100 мг/л):

1 — кислые воды районов сульфидных месторождений; 2 — подземные воды с высокими содержаниями органических веществ; 3 — бескислородные-бессульфидные подземные воды; 4 — Eh—pH граница равновесий в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$. Стрелкой показано направление увеличения концентраций марганца в подземных водах

1. Малая растворимость гидроксидных форм и относительно высокая — гидрозакисных. Марганец, также как и железо, принадлежит к числу элементов, окисленные формы которых гораздо менее растворимы по сравнению с восстановленными. Действительно, $\text{PR}_{\text{Mn}(\text{OH})_3} = n \cdot 10^{-36}$, а $\text{PR}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = n \cdot 10^{-13}$. Это означает, что окисление $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и последующий гидролиз $\text{Mn}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_3 (\text{тв})$ должны приводить к осаждению гидроксидных и оксидных соединений марганца. При этом важно знать, что для окисления $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$ необходимы гораздо большие (по сравнению с окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) значения окислительно-восстановительного потенциала. Из рис. 10.6 следует, что преобразование окисленных форм марганца в околонеф-

тральных подземных водах может быть только при Eh более +600 мВ. Это означает, что окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ гораздо менее распространенный процесс, чем окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$.

2. Малая растворимость карбонатов марганца ($PR_{MnCO_3} = n \cdot 10^{-11}$). В реальных условиях формирования околонейтральных подземных вод, когда концентрации в них $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ значительно больше концентраций OH^- , именно соединение $MnCO_3$ ограничивает распределение марганца, если он мигрирует в виде Mn^{2+} .

3. Слабая способность Mn^{2+} к комплексообразованию. По своим комплексообразующим способностям марганец близок к такому слабому комплексообразователю как Ca^{2+} . Ниже приведены константы устойчивости комплексных соединений марганца с ведущими анионами подземных вод:

	K'
$Mn^{2+} + OH^- = Mn(OH)^+$	$2,5 \cdot 10^3$
$Mn^{2+} + SO_4^{2-} = MnSO_4^0$	180
$Mn^{2+} + HCO_3^- = MnHCO_3^+$	60
$Mn^{2+} + CO_3^{2-} = MnCO_3^0$	$1,2 \cdot 10^4$
$Mn^{2+} + F^- = MnF^+$	20
$Mn^{2+} + Cl^- = MnCl^+$	4,0
$Mn^{2+} + NO_3^- = MnNO_3^+$	2,5
$Mn^{2+} + FK^{2-} = MnFK^0$	$2 \cdot 10^4$

Специальные исследования показали, что среди комплексных соединений Mn^{2+} реальное значение имеют только два типа соединений — с органическими веществами гумусового ряда (особенно с анионами фульвокислот) и карбонатными ионами CO_3^{2-} . Первые имеют значение только в подземных водах с очень высокими (более 100 мг/л) концентрациями органических веществ, а вторые — только в щелочных водах (рН более 8,5—9,0). Но даже в этих экстремальных ситуациях доля комплексных соединений марганца с FK^{2-} и CO_3^{2-} не превышает 20%.

Рассмотренные свойства марганца означают, что в Eh — рН условиях подземных вод хозяйственно-питьевого назначения среди его миграционных форм резко (>80%) преобладает простой катион Mn^{2+} . Из изложенного также следует, что распространение марганца в таких водах должно лимитироваться растворимостью соединений $MnCO_3$.

Для определения условий, благоприятных для удержания марганца в подземных водах, можно воспользоваться реакциями растворения $MnCO_3$ в подземных водах, которое происходит по схемам $MnCO_3 + H_2O + CO_2 = Mn^{2+} + 2HCO_3^-$; $MnCO_3 + H^+ = Mn^{2+} + HCO_3^-$.

Из этих реакций следует, что (также как и для железа) условием, благоприятным для увеличения концентраций марганца в подземных водах являются — рост концентраций CO_2 в системе и уменьшение рН. При этом на рис. 10.7, составленном на

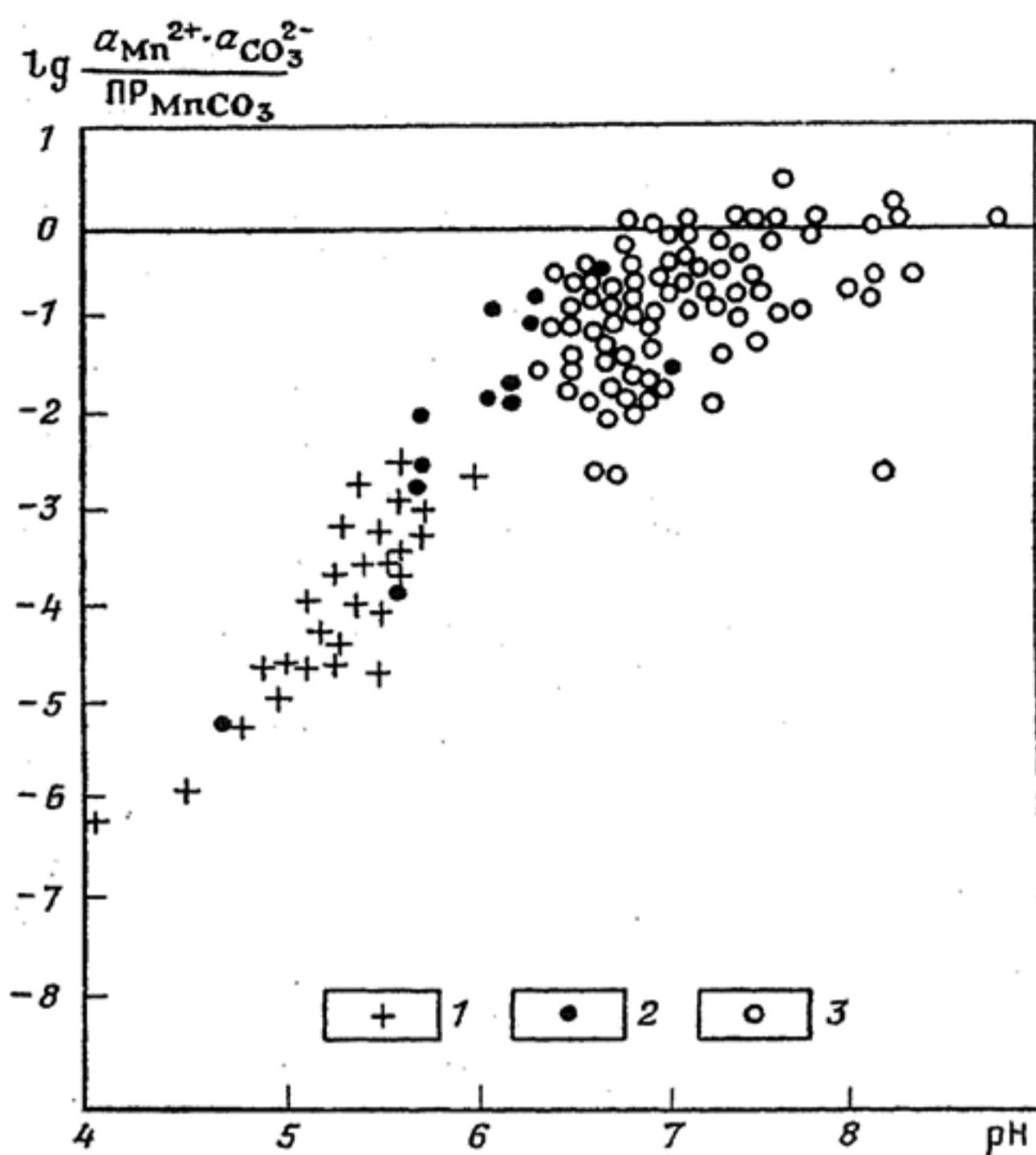


Рис. 10.7. Зависимость степени насыщения подземных вод по $MnCO_3$ от их рН (расчетные данные с учетом комплексообразования до $25^\circ C$):

1 — болотные воды с высокими содержаниями органических веществ; 2 — кислородсодержащие грунтовые воды коры выветривания массива кристаллических пород; 3 — бескислородные-бессульфидные напорные воды

основе расчетов термодинамически возможных концентраций марганца в подземных водах, видно, что чем меньше рН подземных вод, тем большие концентрации марганца они могут содержать.

Геохимические типы марганецсодержащих подземных вод и их гидрогеохимические провинции. Среди марганецсодержащих подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении различают два основных геохимических типа: грунтовые воды с высокими содержаниями органических веществ и бескислородно-бессульфидные пластовые воды. Оба эти геохимических типа марганецсодержащих подземных вод одновременно являются и железосодержащими водами.

Грунтовые воды с высокими содержаниями органических веществ широко распространены на большей части гумидной зоны. Несмотря на высокие концентрации органических веществ, среди состояний марганца в этих водах

резко (более 80%) преобладают катионные формы марганца Mn^{2+} . Поэтому распределения в них концентраций марганца лимитируются $\Sigma HCO_3^- + CO_3^{2-}$. Но концентрации CO_3^{2-} в этих водах минимальны — обычно грунтовые воды с высокими концентрациями органических веществ имеют низкие значения рН. Поэтому подземные воды с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда имеют высокие потенциальные возможности накопления марганца. Эти возможности реализуются вследствие высокой агрессивности этих вод по отношению к вмещающим породам. Такая агрессивность обусловлена: а) значительными концентрациями H^+ (вследствие диссоциации двухосновных фульво- и гуминовой кислот; б) высоких ($n \cdot 10$ мг/л) содержаний в них CO_2 . Содержания марганца в грунтовых водах с высокими концентрациями органических веществ достигают n мг/л, но максимально возможные концентрации в них марганца являются гораздо более высокими. Расчет термодинамически возможных, равновесных с $MnCO_3$, концентраций марганца в этих водах показал, что такие концентрации достигают $n \cdot 100$ — $n \cdot 1000$ мг/л.

Бескислородно-бессульфидные пластовые воды распространены во многих гидрогеологических структурах, используемых при хозяйственно-питьевом водоснабжении. Наиболее частые концентрации марганца в этих водах составляют 0, n — n мг/л при максимальных ~ 10 мг/л. Причины таких высоких концентраций марганца в подземных водах заключаются в том, что гидрогеологические условия образования этих вод ведут к формированию таких их геохимических качеств, которые чрезвычайно благоприятны для сохранения и накопления в них марганца. Среди этих свойств наиболее важное значение имеют: а) низкие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала, предохраняющие марганец от окислительных преобразований $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ (на Eh—рН диаграмме бескислородно-бессульфидные воды лежат в поле Mn^{2+}); б) такие величины рН, при которых $a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$ всегда меньше PR_{MnCO_3} ; в) минимальные концентрации карбонатных анионов, вследствие чего карбонатное осаждение марганца становится невозможным. Такие геохимические свойства бескислородных и бессульфидных подземных вод определяют высокие (n мг/л) максимально возможные концентрации марганца в этих водах и сохраняют высокую степень дефицита насыщения их марганцем. Степень такого дефицита насыщения растет при уменьшении рН подземных вод (см. рис. 10.7).

При рассмотрении этого геохимического типа марганецсодержащих подземных вод следует иметь в виду, что бескислородные воды являются наиболее ярким их представителем, но появление кислорода в подземных водах еще не ограничивает распространение марганца в этих водах. Судя по Eh—рН диа-

грамме $E_h - pH$ поле распространения Mn^{2+} имеет границы выше поля собственно бескислородных вод и в околонеutralных средах может протягиваться до окислительно-восстановительного потенциала порядка $+600$ мВ. В таких геохимических ситуациях кислород присутствует, но не является препятствием для нахождения Mn^{2+} в водной фазе.

Закономерное распространение марганецсодержащих подземных вод в общей схеме их геохимической зональности определяет формирование гидрогеохимических провинций марганецсодержащих подземных вод. Распространение таких провинций во многом тождественно распространению провинций железосодержащих вод. В общей схеме горизонтальной геохимической зональности грунтовых вод это та же гумидная зона, подземные воды которой имеют повышенные концентрации органических веществ гумусового ряда. Концентрации марганца в грунтовых водах таких провинций обычно превышают кондиционные и достигают нескольких миллиграммов на литр. Типичные такие провинции марганецсодержащих подземных вод известны в северных регионах европейской части СССР (Карелия, Архангельская и другие области), а также в Мещере, Украинском и Белорусском Полесье.

В пределах артезианских бассейнов провинции марганецсодержащих вод обычно оконтуриваются по их окислительно-восстановительному потенциалу менее $+400$ мВ (при околонеutralной реакции среды). В региональном плане провинции марганецсодержащих подземных вод соответствуют расположению провинций железосодержащих вод — отличаются только границы и площади их распространения. E_h окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ выше чем E_h окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, поэтому гидрогеохимические провинции марганецсодержащих подземных вод являются более обширными. Типичные их представители имеются в пределах Московского, Днепровско-Донецкого, Припятского и других артезианских бассейнов. В провинции марганецсодержащих подземных вод объединяются также малые артезианские бассейны Дальнего Востока. Многие гидрогеологические массивы (Донецкий, Украинский и др.) являются гидрогеохимическими провинциями марганецсодержащих трещинно-жильных подземных вод.

10.2.4. Мышьяк

Мышьяк — это 18-электронный анионогенный элемент с переменной валентностью. В подземных водах хозяйственно-питьевого назначения он может существовать в трех- и пятивалентном состояниях.

Базовой формой мышьяка в подземных водах является мышьяковая кислота $H_3AsO_4^0$. Это трехосновная, легко диссо-

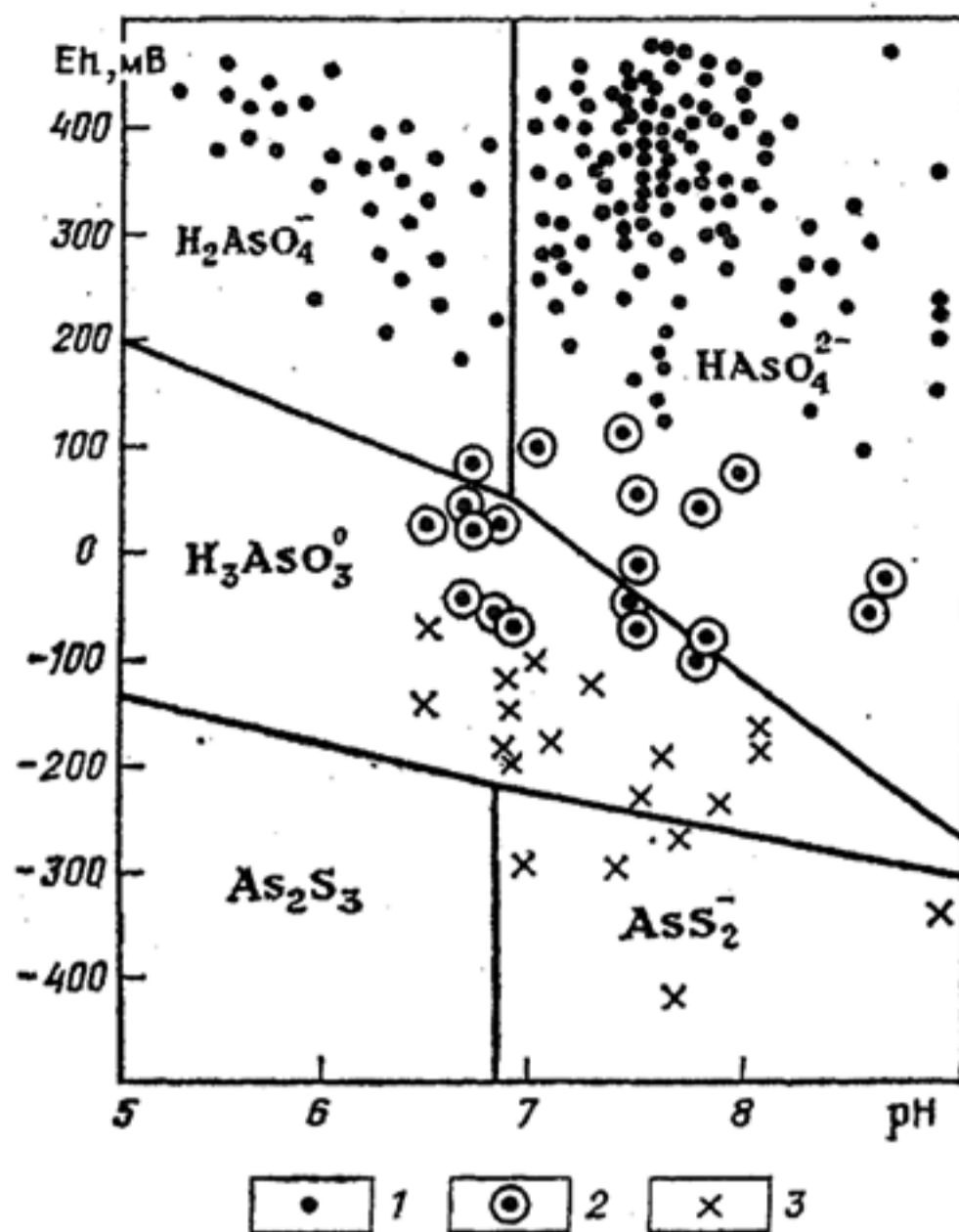
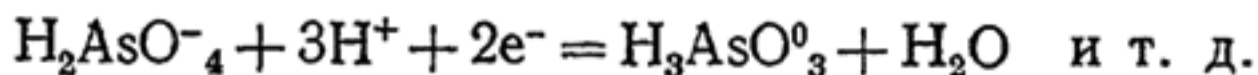
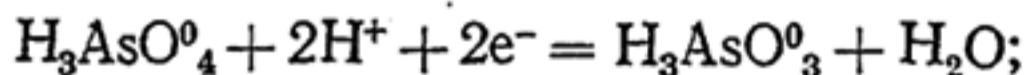


Рис. 10.8. Положение мышьяк-содержащих подземных вод на Eh—pH диаграмме As—H₂O—S²⁻:

1 — кислородсодержащие воды верхних водоносных горизонтов; 2 — бескислородные и бессульфидные воды; 3 — сульфидные воды

цирующая кислота (pK_1 2,26; pK_2 6,97; pK_3 11,57). Исходя из этого pH-границы существования анионов этой кислоты в подземных водах соответственно составляют $pH_{H_3AsO_4/H_2AsO_4^-}$ 2,26; $pH_{H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}}$ = 6,97; $pH_{HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}}$ = 11,57. Отсюда следует, что наиболее распространенной формой мышьяка в кислородсодержащих околонейтальных подземных водах с высокими значениями $Eh > 300$ мВ являются анионы $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ (рис. 10.8).

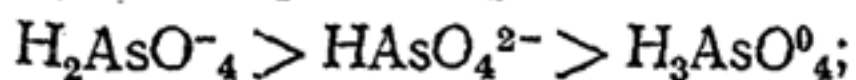
При уменьшении окислительно-восстановительного потенциала высшие кислородные формы мышьяка трансформируются (восстанавливаются) в низшие, при этом образуется мышьяковистая кислота и ее анионы.



В околонейтальных подземных водах восстановление $H_3AsO_4^0 \rightarrow H_3AsO_3^0$ происходит при Eh порядка 100—150 мВ. Первая константа диссоциации мышьяковистой кислоты равна $10^{-9,2}$. Это означает, что pH-граница $H_3AsO_3^0/H_2AsO_3^-$ равна 9,2, т. е. геохимическую значимость гидроарсенитные анионы могут иметь только в щелочных средах, а основной формой мышьяка в околонейтальных подземных водах с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала является $H_3AsO_3^0$.

Таким образом, в околонеutralных подземных водах мышьяк образует следующие неорганические формы:

1) кислородсодержащие с $Eh > 250$ мВ



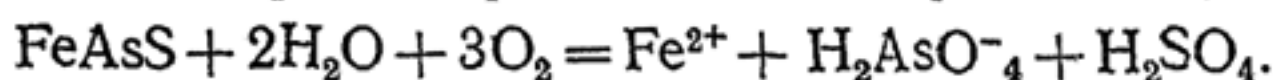
2) бескислородные и бессульфидные воды с $Eh < 250$ мВ



Многие природные соединения мышьяка хорошо растворимы. Растворимость мышьяковой и мышьяковистой кислот в воде составляет $n \cdot 10$ г/л. Еще более высокую растворимость ($n \cdot X \cdot 100$ г/л) имеют соединения анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот с натрием. В то же время арсенаты и арсениты кальция и магния являются малорастворимыми: $PP_{Ca_3(AsO_4)_2} 6,8 \times 10^{-19}$; $PP_{Mg_3(AsO_4)_2} 2,1 \cdot 10^{-20}$.

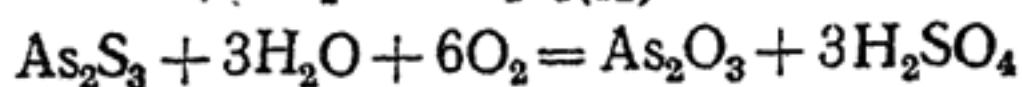
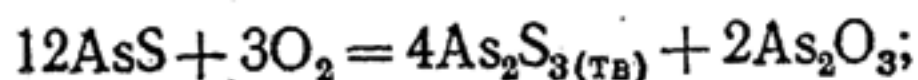
Такой растворимости достаточно для существования в малокальциевых околонеutralных маломинерализованных водах содержаний мышьяка до $n \cdot 10$ мкг/л. Но тем не менее значительная разность в растворимости натриевых и кальциевых (магниевых) соединений мышьяка в воде определяет гораздо большую благоприятность натриевых вод для миграции и накопления в них мышьяка по сравнению с кальциевыми (магниевыми). Отражением большей благоприятности натриевых подземных вод для миграции мышьяка являются: а) увеличение встречаемости повышенных концентраций мышьяка в грунтовых водах в общей схеме их гидрогеохимической зональности при переходе от маломинерализованных HCO_3 -Ca вод к более минерализованным HCO_3 -Na водам аридной зоны; б) увеличение встречаемости повышенных концентраций мышьяка в общей схеме вертикальной гидрогеохимической зональности геологических структур при смене менее минерализованных подземных вод HCO_3 -Ca состава на более минерализованные воды HCO_3 -Na состава. Характерные примеры такой зональности в распределениях мышьяка имеются в пределах Молдавского артезианского бассейна, где в HCO_3 -Na и HCO_3 -Cl-Na водах тортон-сарматского и верхнемелового горизонтов концентрации мышьяка увеличиваются до 20 мкг/л.

Рассмотрим причины увеличения содержаний мышьяка в подземных водах. Прежде всего рост концентраций мышьяка в подземных водах часто связан с окислением его сульфидных минералов. Так, при окислении арсенопирита в кислой и около нейтральной средах образуются $H_2AsO_4^-$ и H_2SO_4 . Реакция окисления арсенопирита имеет следующий вид:

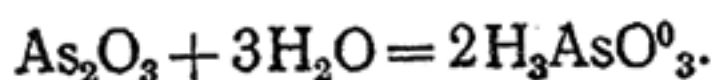


Собственные сульфиды мышьяка — реальгар AsS и аурпигмент

As₂S₃ также окисляются с образованием растворимых соединений



и далее



В результате таких реакций окисления подземные воды, формирующиеся в районах мышьяксодержащих сульфидных месторождений, приобретают повышенные (выше ПДК) концентрации мышьяка. Такие мышьяксодержащие подземные воды широко распространены во многих рудных провинциях; таких как Урал, Малый Кавказ, Большой Кавказ и др.

Случаи увеличения содержания мышьяка в подземных водах районов сульфидных месторождений достаточно часты и это осложняет решение в них проблемы водоснабжения. В таких районах имеются случаи отравления населения мышьяком подземных вод. Дело осложняется тем, что высокие концентрации мышьяка в подземных водах районов сульфидных месторождений парагенетически ассоциируют с другими нормируемыми и токсичными элементами — селеном, молибденом, ртутью. Отличительные особенности таких мышьяксодержащих подземных вод: HCO₃-SO₄-Ca, SO₄-Ca, SO₄-Na состав; высокие концентрации железа, марганца, молибдена, селена, ртути, меди. Окислительно-восстановительный потенциал кислородсодержащих мышьяксодержащих подземных вод районов сульфидных месторождений обычно повышен (350—500 мВ).

Ранее шла речь преимущественно о грунтовых водах, но в районах сульфидных месторождений высокий уровень концентраций мышьяка ($n \cdot 10$ — $n \cdot 100$ мкг/л) могут иметь и напорные воды, особенно трещинно-жильные воды зон тектонических нарушений. Важная особенность мышьяксодержащих подземных вод районов сульфидных месторождений — их локальное ореольное распространение.

Мышьяксодержащие подземные воды могут формироваться также вследствие регионального увеличения содержания мышьяка в породах мышьяковых металлогенических провинций. Имеются такие металлогенические провинции, в пределах которых отдельные литологические комплексы содержат повышенные количества мышьяка. Примером таких металлогенических провинций являются Урал, Донбасс, Малый Кавказ, Восточное Предкавказье и другие рудные регионы. В этом случае формируются региональные гидрогеохимические провинции мышьяксодержащих подземных вод. В таких провинциях существуют водоносные горизонты, подземные воды которых имеют наибо-

лее высокие концентрации мышьяка. Так, в Донбассе повышенные содержания мышьяка характерны для подземных вод песчано-сланцевых пород карбона, верхней перми и триаса, а также пород, сопровождающих галогенные формации верхней перми. Наиболее часто подземные воды с высокими содержаниями мышьяка формируются в водоносных горизонтах, сложенных песчано-сланцевыми породами. Содержания мышьяка в таких породах обычно максимальные. В то же время в гидрогеохимических провинциях мышьяк содержащих вод повышенные концентрации мышьяка наиболее часто имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состав. Причина этого в более высокой растворимости натриевых соединений анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот. И поэтому в общей схеме вертикальной гидрогеохимической зональности гидрогеологических структур мышьяковых провинций существует увеличение концентраций мышьяка при переходе от маломинерализованных $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод к более минерализованным $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ водам.

10.2.5. Фтор

Общие сведения о гидрогеохимии фтора. Фтор принадлежит к числу элементов, чрезвычайно осложняющих решение проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения во многих регионах СССР и других стран. Маломинерализованные и солоноватые (до 5 г/л) воды с повышенными ($>1,5$ мг/л) концентрациями фтора широко распространены в верхних водоносных горизонтах. Содержания фтора в них достигают 27 мг/л. В связи с обогащенностью пресных маломинерализованных вод ряда районов фтором, использование их для питьевого водоснабжения является одной из важнейших практических проблем, разрабатываемых в настоящее время в самых различных странах.

Но несмотря на усиленное внимание к фтороносным водам, эта проблема в большинстве даже развитых стран далека от разрешения. Так, например, в США, где широко применяется централизованное и индивидуальное дефторирование, несколько миллионов человек пользуются водой с повышенным содержанием фтора. Чрезвычайно тяжелые ситуации в отношении использования фтороносных вод имеются в Индии и других странах. Достаточно сложна эта проблема и в СССР.

Для познания геохимии фтора в подземных водах имеют значения следующие его химические свойства:

1. Фтор, имея максимальную электроотрицательность, является типичным носителем свойств анионогенных элементов. В то же время он является универсальным лигандом для 8-электронных элементов-комплексообразователей. Фторкомплексные соединения этих элементов имеют относительно высокую устойчивость (табл. 10.3).

Таблица 10.3. Логарифмы констант устойчивости констант комплексных соединений элементов с фтором (18—25 °С)

Элемент	Степень комплексообразования					
	1	2	3	4	5	6
Ca ²⁺	1,1	—	—	—	—	—
Mg ²⁺	1,80	—	—	—	—	—
Al ³⁺	6,13	11,15	15,0	17,75	19,37	19,84
Fe ³⁺	5,28	9,30	12,06	14,06	14,42	—
V ³⁺	—	—	3,57	6,21	—	—
Be ²⁺	5,88	10,81	14,37	16,37	—	—

Фторкомплексные соединения разлагаются только в щелочных средах ($\text{AlF}_n^{3-n} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{F}^-$) и поэтому в кислых и околонеutralных водах широко распространены фторкомплексные соединения с основными катионами подземных вод (рис. 10.9).

Свойства фтора быть универсальным лигандом определяют широкий спектр геохимических условий его перехода в воду при взаимодействиях «вода — порода». Известно, что интенсивность растворения соединений определяется не только правилом одноименных ионов или ионной силой раствора. Установлено, что растворимость фторсодержащих соединений это еще и функция комплексообразования в растворах. В связи с этим в присутствии элементов-комплексообразователей, образующих с фтором устойчивые комплексные соединения, растворимость фторсодержащих соединений увеличивается. При этом, чем устойчивее комплексное соединение, тем интенсивнее фтор переходит в водную фазу. Поэтому растворимость флюорита возрастает не только в присутствии водородного и гидроксильного ионов ($\text{CaF}_2(\text{тв}) + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$; $\text{CaF}_2(\text{тв}) + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+ + 2\text{F}^-$), но и в присутствии алюминия (в кислых средах $\text{CaF}_2(\text{тв}) + \text{Al}^{3+} = \text{AlF}_2^+ + \text{Ca}^{2+}$).

2. Важным отличием фтора от других галогенов является малая растворимость кальциевых солей. Действительно, при высокой растворимости CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 растворимость CaF_2 минимальна ($\text{ПР}_{\text{CaF}_2} \approx 10^{-11}$). Поэтому содержания фтора в подземных водах лимитируются содержаниями кальция — количественно это выражается в подчинении содержаний фтора в маломинерализованных подземных водах ПР_{CaF_2} (рис. 10.10).

Наоборот, вследствие высокой растворимости NaF (при 20 °С 42,8 г/кг) монокатионные натриевые воды всегда недосыщены фтором, они способны к активному его накоплению и увеличение минерализации этих вод приводит к возрастанию в них содержаний F. В связи с такой разной растворимостью фтори-

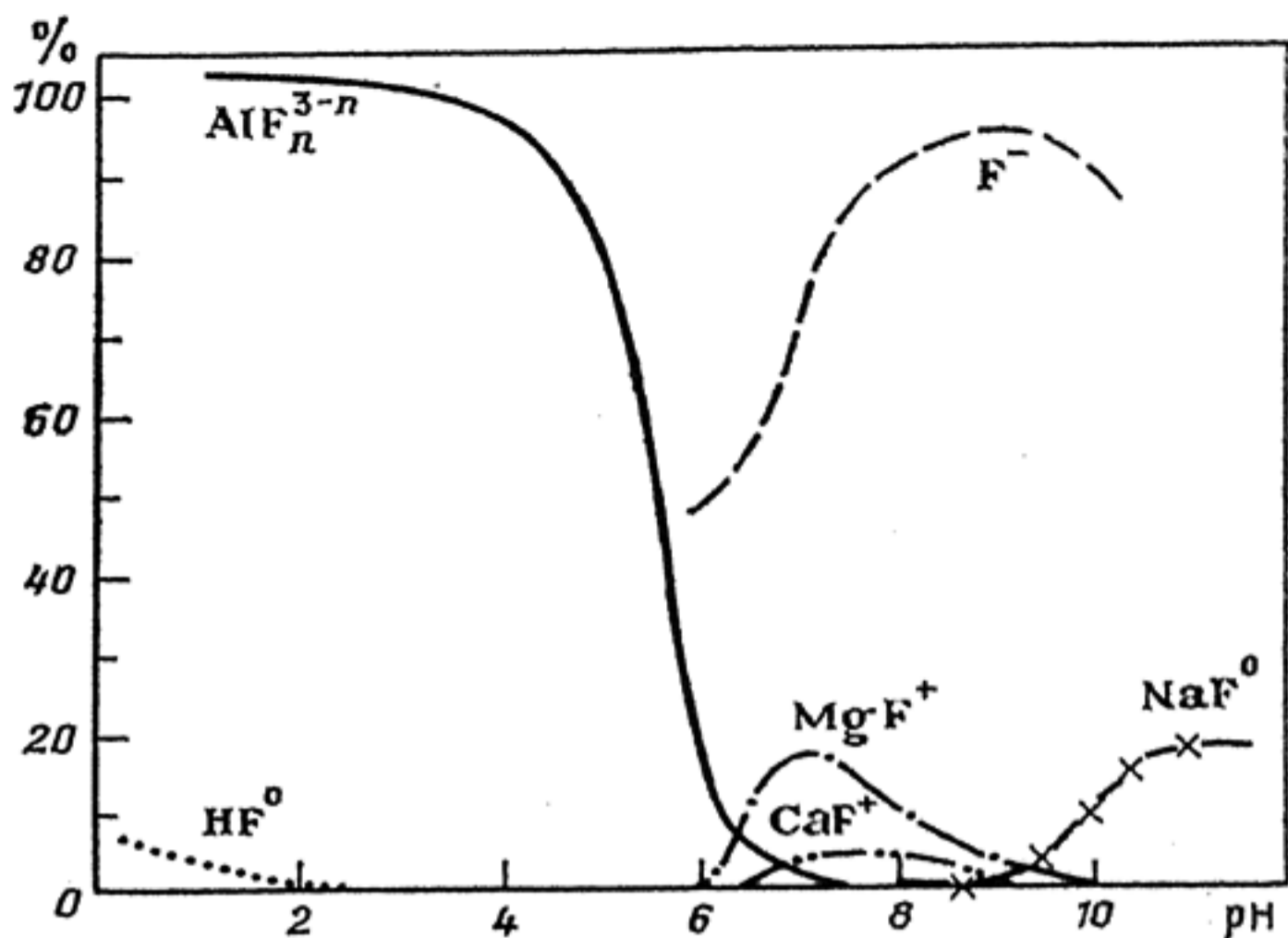


Рис. 10.9. Изменение миграционных форм фтора в подземных водах в зависимости от их pH (обобщающие данные для 25 °C)

дов натрия и кальция переход фтора из пород в подземные воды, а также его содержания в этих водах зависят от величины Na/Ca в них. Чем больше это отношение в подземных водах, тем больше фтора при прочих равных условиях они могут содержать. В связи с изложенным HCO_3-Na подземные воды всегда благоприятнее для извлечения фтора из пород и его накопления. В таких водах содержания фтора обычно повышены.

Геохимические типы фтороносных подземных вод. В земной коре имеется несколько геохимических типов подземных вод с высокими содержаниями фтора. Главными среди них являются: а) пластовые $HCO_3-Na-Ca$; HCO_3-Na ; $HCO_3-Cl-Na$; HCO_3-Mg ; SO_4-Na , $SO_4-Mg-Ca$ воды структур, сложенных осадочными породами; б) трещинно-жильные HCO_3-Na ; HCO_3-SO_4-Na ; SO_4-HCO_3-Na ; SO_4-Na воды массивов кристаллических и метаморфизованных пород.

Пластовые фтороносные воды на территории СССР известны во многих артезианских бассейнах Русской платформы (Московском, Прибалтийском, Днепровско-Донецком и др.), в Якутском артезианском бассейне, бассейнах восточной части Средней Азии. Классическими являются фтороносные воды артезианских бассейнов Предкарпатского (в пределах молдавской части) и Предкавказского прогибов. Эти бассейны — типичные фтороносные провинции с региональным распространением пластовых фтороносных вод. В них формируются относительно маломинерализованные (до 5 г/л) HCO_3-Na и $HCO_3-Cl-Na$ воды, содержащие до 20 мг/л и более фтора. Увеличение содер-

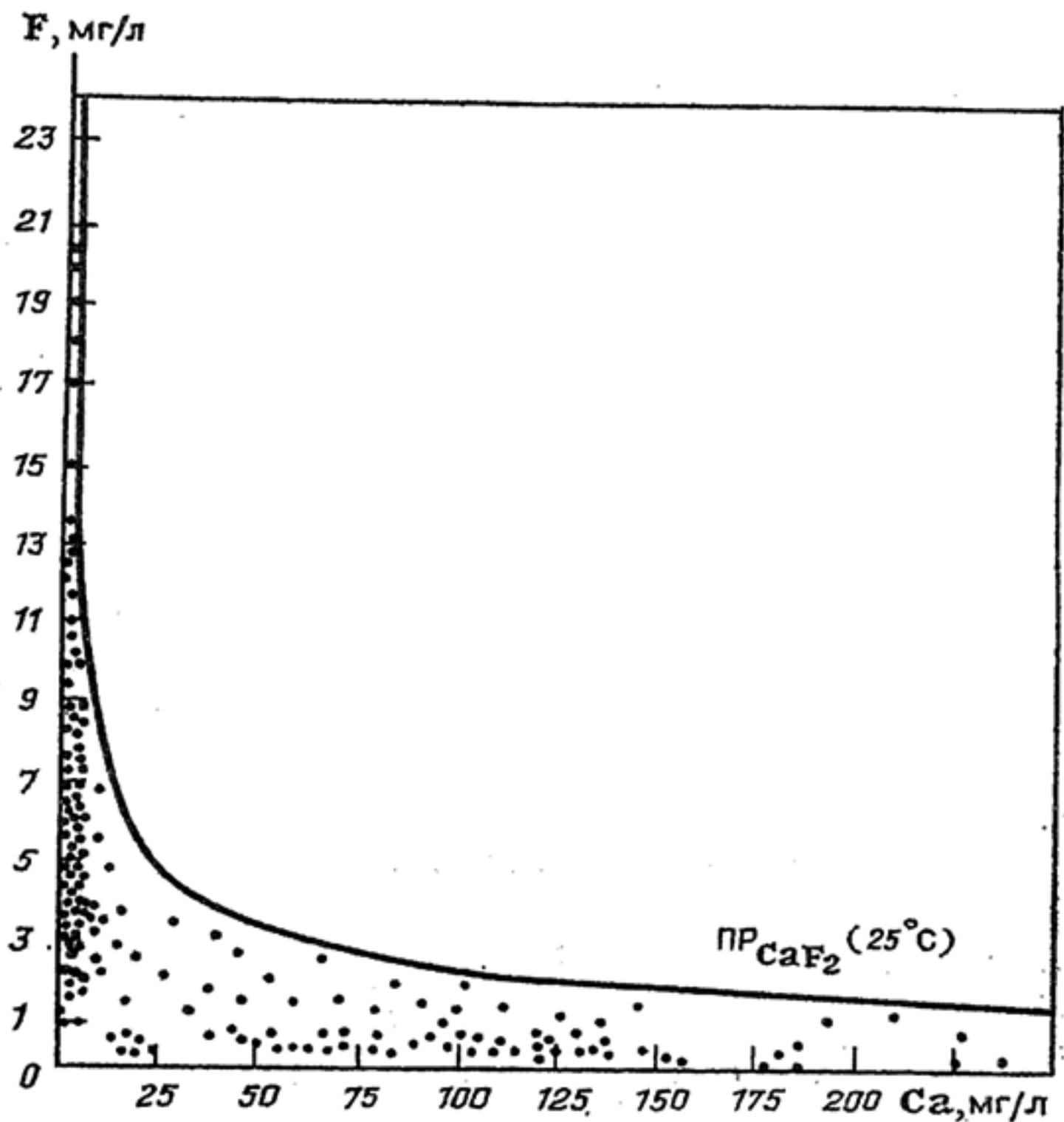


Рис. 10.10. Положение маломинерализованных подземных вод на диаграмме Ca—F

жаний фтора в этих водах происходит в соответствии с ростом величины Na/Ca . Лимитирующим верхним пределом концентраций фтора в пластовых водах артезианских бассейнов является $ПР_{CaF_2}$.

Основными состояниями фтора в пластовых водах являются F^- , NaF^0 , MgF^+ , CaF^+ , AlF_n^{3-n} , а также соединения фтора с фульвокислотами, при этом доля F^- , NaF^0 и фторорганических соединений увеличивается с ростом рН среды.

Фтороносные трещинно-жильные воды широко распространены в пределах массивов интрузивных, эффузивных и метаморфизованных пород. Они известны в пределах многих регионов СССР (Средняя Азия, Забайкалье, Приморье, вся северо-восточная часть СССР, Казахстан, Кольский п-ов и др.). Такие фтороносные воды имеют HCO_3-Na , HCO_3-SO_4-Na , $HCO_3-Ca-Na$, SO_4-HCO_3-Na , SO_4-Na состав при рН обычно более 7,0. Распределения фтора в таких водах обычно также ограничиваются $ПР_{CaF_2}$. Расчетами установлено, что среди состояний фтора в

Таблица 10.4. Порядок содержаний фтора в грунтовых водах

Гидрогеохимические, климатические, ландшафтные и металлогенические особенности регионов	Содержания фтора, мг/л
<p style="text-align: center;"><i>Зона грунтовых вод выщелачивания</i></p> <p>Северные районы, высокогорные, горно-луговые, горно-таежные ландшафты; территория распространения многолетней мерзлоты; районы распространения хорошо промытых ледниковых отложений</p> <p>Равнинные территории умеренных широт; слаборасчлененные горные районы; горные районы с многолетней мерзлотой во фтороносных провинциях</p>	<p style="text-align: center;">0,0л—0,2</p> <p style="text-align: center;">0,1—0,7 реже более</p>
<p style="text-align: center;"><i>Зона грунтовых вод континентального засоления</i></p> <p>Степные, сухостепные, пустынные ландшафты</p> <p>Фтороносные провинции в зоне континентального засоления</p>	<p style="text-align: center;">До 1,0 До п</p>

этих водах преобладает F^- ($>90\%$), минимальную значимость имеет NaF^0 , а при высоких содержаниях магния — MgF^+ .

Зональность фтороносных вод, связь их распространения с распределениями фтора в породах. Распределение фтора в подземных водах является закономерным и подчиняется их горизонтальной и вертикальной геохимическим зональностям. Для грунтовых вод горизонтальная зональность выражается в увеличении содержаний фтора (до $n \cdot 10$ мг/л) в более минерализованных натриевых, особенно $HCO_3(CO_3)-Na$, водах зоны континентального засоления против $<0,2$ мг/л в маломинерализованных водах северных и высокогорных районов зоны выщелачивания (табл. 10.4).

Вертикальная зональность распределения содержаний фтора выражается в закономерных изменениях его концентраций в зависимости от вертикальных изменений химического состава подземных вод. В любой гидрогеологической структуре существуют водоносные горизонты и комплексы, подземные воды которых характеризуются максимальными для данной структуры концентрациями фтора. Это обычно геохимические зоны HCO_3-Na , $HCO_3-Ca-Na$, HCO_3-SO_4-Na и SO_4-Na вод с высокими значениями рН и Na/Ca . Нахождение источника фтора для маломинерализованных вод во вмещающих породах определяет зависимость степени их фтороносности от фтороносности вмещающих пород. Поэтому при прочих равных условиях воды с максимальными содержаниями фтора формируются в наиболее фтороносных породах. Это положение определяет тяготение наиболее фтороносных вод к металлогеническим провинциям, специализированные на фтор, ибо средние его концентрации в породах этих провинций всегда повышены. Действительно, фтороносные подземные воды наиболее распространены во фтороносных металлогени-

ческих провинциях СССР (восточная часть Средней Азии, Казахстан, Забайкалье, Приморье, Хабаровский край). Но районы фтороносных подземных вод далеко не ограничены только этими металлогеническими провинциями. Последние определяют только бóльшую вероятность формирования фтороносных вод, но не служат решающим фактором. Действительно, при наличии подземных вод натриевого состава с высокими величинами Na/Ca значительные концентрации фтора могут формироваться даже в породах с кларковыми концентрациями. Причина в том, что кларковые концентрации фтора составляют $n \cdot 100$ мг/кг и поэтому любые водовмещающие породы являются мощным источником фтора для подземных вод.

Мы рассмотрели распределение фтора в подземных водах, формирующихся в региональных естественных геохимических условиях. На фоне этих условий формирования подземных вод и региональных распределений фтора в них существуют локальные увеличения его концентраций, связанные с месторождениями полезных ископаемых и стоками с этих месторождений. Фтор присутствует в рудах большинства генетических и минералогических типов рудных месторождений (полиметаллических, редкометалльных и пр.). Он имеет также собственные месторождения, главными рудными минералами которых являются флюорит CaF_2 , виллиомит NaF и в меньшей степени другие — такие как селлаит MgF_2 , геарксутит $Ca[Al(F, OH)_5 \cdot H_2O]$ и др. Воды, формирующиеся в районах таких месторождений и стоки из горных выработок в значительной степени могут увеличивать концентрации фтора в окружающих подземных водах до концентраций, превышающих ПДК.

В этом отношении можно выделить следующие типы месторождений.

Месторождения, залегающие в кислых магматических и осадочных породах. Типичными такими месторождениями являются скарновые вольфрамитовые и шеелитовые месторождения, пегматитовые и пневматолито-гидротермальные месторождения лития, цезия и бериллия, скарновые месторождения бора и др. Основным минералом фтора является флюорит. Месторождения сопровождаются эндогенными ореолами фтора, характеризующимися локально повышенными его концентрациями во вмещающих породах. Содержания фтора в водах разных месторождений, несмотря на различия в их минеральном составе, более или менее однообразны. Максимальные содержания фтора даже в водах флюоритовых месторождений обычно составляют первые миллиграммы на литр. Это обстоятельство объясняется двумя причинами. Во-первых, основным минералом фтора в пределах рассматриваемого типа месторождений является флюорит, растворимость которого незначительна. Из цифр растворимости флюорита не-

трудно подсчитать, что в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с CaF_2 , должно быть $\sim 7,5$ мг/л фтора. Порядок обнаруживаемых в водах месторождений содержаний фтора принципиально соответствует этой цифре. Во-вторых, воды месторождений рассматриваемого типа по катионному составу обычно являются кальциевыми.

Фтор является сильнейшим и универсальным лигандом, а подземные воды рассматриваемого типа месторождений содержат большое число элементов, комплексирующихся с фтором (Al, Fe, Be, Nb, Sn и др.). Поэтому основной формой его нахождения в водах месторождений являются комплексные соединения, из которых наибольшее значение имеют фторкомплексы алюминия. Тем не менее, в маломинерализованных водах месторождений, несмотря на комплексные формы миграции фтора, его содержания определяются PR_{CaF_2} . Это связано с разрушением фторкомплексных соединений в присутствии значительных концентраций кальция.

Месторождения массивов щелочных пород. Среди разнообразных формаций щелочных пород наибольшее распространение и значение имеют нефелиновые сиениты (агпайтового и миаскитового типов), ультраосновные щелочные породы и генетически связанные с ними карбонатиты. С этими формациями связаны не только месторождения фтора, но и многих редких элементов — ниобия, тантала, РЗЭ, циркония, титана и др. Основными минералами-концентраторами фтора в щелочных породах являются виллиомит в агпайтовых нефелиновых сиенитах и флюорит во всех остальных типах.

Подземные воды различных щелочных пород резко различаются по фтороносности. Если в водах (в том числе и рудничных) миаскитовых нефелиновых сиенитов, ультраосновных щелочных пород и карбонатитов содержания фтора обычны для подземных вод и достигают максимума порядка нескольких миллиграммов на литр, то фтороносность вод агпайтовых нефелиновых сиенитов, особенно вод горных выработок, вскрывающих породы с виллиомитом, может быть поистине уникальной. В них формируются резко щелочные ($\text{pH} > 10$) высокоминерализованные ($n \cdot 10$ г/л), чрезвычайно обогащенные (до нескольких граммов на литр) фтором воды. По катионному составу эти воды в соответствии с высокой щелочностью агпайтовых сиенитов характеризуются существенно натриевым составом (до 95—100% ммоль), а кальций в них практически отсутствует.

Первопричина такого различия заключается в неодинаковой растворимости минералов фтора — его концентраторов в щелочных породах. В дальнейшем большое значение приобретает специфика химического состава вод, формирующихся в разных породах. Поскольку в агпайтовых нефелиновых сиенитах основным минералом фтора является виллиомит, а в остальных —

флюорит, содержание фтора в водах прежде всего определяются растворимостью этих минералов. В насыщенном растворе, находящемся в равновесии с NaF , содержания фтора могут достигать ~ 19 г/л. В глубоких горизонтах массивов агпаитовых нефелиновых сиенитов содержание фтора в подземных водах приближаются к этой цифре. Откачка таких вод на поверхность и сброс их в поверхностные воды приводят к тяжелейшим загрязнениям среды и к значительному увеличению концентраций фтора в поверхностных и подземных водах. Эти загрязнения вод фтором могут серьезно осложнить решение проблемы водоснабжения в районах фторсодержащих месторождений, так как при эксплуатационном водоотборе может подтягиваться фронт загрязненных фтором вод к водозаборным сооружениям. Проблема осложняется еще и стоками из горных выработок фторсодержащих месторождений, которые, инфильтруясь в подземные воды продуктивных горизонтов, создают вместе с ореольными водами крупнейшие очаги загрязнений подземных вод фтором.

10.3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

В настоящее время на стыке геохимии, гидрогеологии и биологии сформировано новое научное направление *геохимическая экология*, в рамках которого исследуется влияние геохимической среды на формирование и развитие живых и растительных организмов. Термин *экология* предложен в 1866 г. немецким биологом Э. Геккелем, но наиболее активно от используется в последние десятилетия, особенно в связи с установлением активного влияния антропогенных факторов на биосферные процессы.

Важнейшим геохимико-экологическим фактором является химический состав подземных вод, поскольку геохимические свойства подземных вод оказывают прямое биохимическое воздействие на организм человека и его физиологические функции. Подземные воды содержат весьма большое число элементов, которые в высоких концентрациях могут оказывать токсичное воздействие на организм человека (табл. 10.5). При этом важно знать, что биохимическое значение имеет не только избыток какого-либо элемента, но и его недостаток. Приведем некоторые примеры влияния химического состава питьевых подземных вод из проявления некоторых заболеваний человека.

Высокие концентрации фтора в питьевых водах приводят к заболеванию человека флюорозом, а его низкие концентрации — кариесом. Высокие концентрации нитрата способствуют заболеванию детей болезнью крови — метаглобиномией, а производные нитрата в организме — нитрозоамины имеют канцерогенные свойства. Высокие концентрации мышьяка, ртути и селена приводят

Таблица 10.5. Разделение химических элементов по степени их токсичности в подземных водах

Не токсичные или слабо токсичные элементы	Токсичные, мало распространенные в подземных водах		Токсичные, широко распространенные в подземных водах	
	элементы	класс опасности*	элементы	класс опасности
Cs	Li	2	Na	2
Rb	Be	1	Cu	3
K	Cd	2	Zn	3
Mg	Ba	2	Sr	2
Ca	Hg	1	B	2
Al	Ra	1		
Ga	Tl	1	Ti	3
C	P	1	Pb	2
Ge	Nb	2	N	2
Zr	Bi	2	As	2
Sn	Cr(III)	3	Cr(VI)	3
O	W	2	Se	2
S	Br	2	Te	2
Cl	Co	2	Mo	2
	Ni	3	Mn	3

* Классы опасности: 1 — чрезвычайно опасные; 2 — высокоопасные; 3 — опасные.

к различного рода заболеваниям и отравлениям. Бериллий, кадмий, цинк, свинец в высоких концентрациях канцерогенны. В то же время недостаток йода в питьевых водах вызывает эндемический зоб, а оптимальные концентрации селена способствуют увеличению остроты зрения. Недостаток лития способствует возникновению психических заболеваний, недостаток цинка — болезни бери-бери, широко распространенной в странах Дальнего Востока. Использование при питьевом водоснабжении вод чисто $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава приводит к возникновению сердечно-сосудистых заболеваний, а использование HCO_3 и $\text{SO}_4\text{-Ca}$ вод с высокими содержаниями кальция ведет к формированию в организме человека различных кальциевых образований (мочекаменная болезнь и др.).

Этот список может быть продолжен, но главное здесь в том, что по каждому элементу существуют оптимальные концентрации, которые способствуют нормальной регуляции функций организма, выше и ниже которой происходит нарушение этих функций с возникновением различных заболеваний человека. Обоснованию таких оптимальных концентраций различных химических элементов в геохимической среде посвящены работы В. В. Ковальского, заложившего основы геохимической экологии.

Из изложенного следует основной вывод — существуют оптимальные концентрации каждого элемента в питьевых водах. Но современные ГОСТы на питьевые воды нормируют только верхний предел концентраций элементов и это не совсем правильно с экологических биогеохимических позиций. Будущие ГОСТы должны устанавливать именно такие оптимальные концентрации различных химических элементов. Сложность установления таких оптимальных концентраций определяется тем, что биохимическое действие каждого элемента зависит от того в какой геохимической среде находится элемент и какое геохимическое окружение характерно для этого элемента.

Например, детальные исследования распространения флюороза среди населения, регионов, где при хозяйственно-питьевом водоснабжении используются фтороносные воды, показали, что для максимального развития флюороза необходимы $\text{HCO}_3\text{-Na}$ фтороносные воды, характеризующиеся минимальными (менее 10 мг/л) содержаниями кальция и преобладанием среди состояний фтора простого аниона F^- . При увеличении содержаний кальция и уменьшении фтор-кальциевых отношений степень проявления флюороза среди населения даже при повышенных (более 1,5 мг/л) содержаниях фтора уменьшается. Имеются две основные причины антифлюорозного действия кальция [23]:

1) комплексообразование в системе « $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$ » (или вообще $\text{Me}^{n+} - \text{F}^-$, поскольку увеличение концентраций кальция в водах всегда сопровождается увеличением концентраций других элементов-комплексообразователей); вследствие этого в биохимических реакциях видимо может участвовать только та часть фтора, которая не связана в комплексные соединения;

2) регулирующее действие кальция на биохимические процессы, происходящие с участием фтора. Специальные исследования биохимиков показали, что соединения кальция способствуют выведению фтора из организма, а также регулируют фторообмен в нем.

Таким образом, бескальциевый фон химического состава подземных вод — это фон, наиболее благоприятный для возникновения флюороза. Аналогичные материалы были получены и при изучении других заболеваний человека, связанных с потреблением питьевых вод определенного химического состава. Оказывается, что соотношения между химическими элементами и кальцием является важнейшим фактором, регулирующим усвоение этих элементов организмом человека.

Все эти материалы (особенно по комплексообразованию) в настоящее время в ряде стран используются для получения питьевых вод оптимального химического состава. Так, в США экспериментально установлено, что связывание фтора в комплексные соединения с бором типа BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ снижает риск заболевания человека флюорозом, поскольку это соедине-

ние в гораздо меньшей степени усваивается организмом человека. Эти принципы широко используются для создания оптимальных концентраций многих химических элементов в питьевых водах, а также для выведения токсичных элементов из организма человека. Известно, что связывание элементов в специальные комплексные соединения способствует экстракции элемента из твердой или другой фазы, выведению его в жидкую фазу и удалению из системы.

Все эти положения в настоящее время закладываются в основу разработки теории и методов управления качеством подземных вод.

В заключение следует подчеркнуть, что геохимико-экологические исследования тесно связаны с охраной подземных вод, поскольку при этом должны реализоваться такие гидрогеологические мероприятия, которые необходимы для создания оптимальных экологических ситуаций. В комплексе таких водоохраных мероприятий гидрогеохимические исследования являются ведущими и определяющими, поскольку основная конечная цель водоохраных мероприятий — сохранение подземных вод оптимального химического состава.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под качеством подземных вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения?
2. Назовите основные нормируемые химические элементы.
3. Охарактеризуйте особенности гидрогеохимических провинций железа, марганца, фтора.
4. Подумайте, как влияет качество питьевых вод на здоровье человека. Какие элементы действуют на развитие и состояние организма?
5. Что Вы понимаете под геохимической экологией?

Глава 11

ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ И ПРОВИНЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ И ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

11.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

К минеральным (лечебным) водам, по А. М. Овчинникову, относятся природные воды, которые могут оказывать на организм человека лечебное действие, обусловленное повышенным содержанием полезных, биологически активных компонентов ионно-солевого и газового состава, либо общим ионно-солевым составом воды, а также органическим веществом.

Среди основных типов минеральных (лечебных) вод следует выделить железо- и мышьяксодержащие, сероводородные (сульфидные), углекислые, радоновые, йодные, бромные, борные, кремнистые, содержащие органические вещества (типа «Наф-

Таблица 11.1. Различные типы минеральных вод (по А. М. Овчинникову)

Минеральные воды	Формула химического состава	Специфические компоненты
Углекислые воды: 1) Кисловодский нарзан	$M_{3,9} \frac{HCO_3 60 SO_4 26 Cl 14}{Ca 56 Na 23 Mg 20}$	CO ₂ =1,9 г/л
2) Ессентуки-17	$M_{11,8} \frac{HCO_3 61 Cl 39}{Na 91}$	CO ₂ =2,3 г/л
Сероводородные воды курорта Сочи-Мацеста	$M_{26} \frac{Cl 97 HCO_3 2}{Na 79 Ca 14}$	H ₂ S=419 мг/л
Радоновые воды курорта Цхалтубо	$M_{0,8} \frac{SO_4 39 HCO_3 34 Cl 27}{Ca 56 Mg 23 Na 21}$	Rn=13,5—20,3 Бк/л
Железосодержащие воды курорта «Марциальные воды» скв. 2	$M_{0,4} \frac{SO_4 58 HCO_3 40}{Ca 35 Mg 35 Fe 24}$	Fe=36 мг/л
Мышьяксодержащие воды курорта Зуби	$M_{5,6} \frac{So_4 100}{Ca 30 Fe 22 Mg 17}$	H ₃ AsO ₄ =13 мг/л
Иодные воды курорта Нальчик	$M_{18} \frac{Cl 98}{Na 98}$	HBO ₂ =146 мг/л Br=44 мг/л F=5 мг/л

туся»). Примеры некоторых наиболее известных минеральных вод приводятся в табл. 11.1.

Существует несколько классификаций минеральных вод. Среди них наиболее известны классификации А. М. Овчинникова, В. В. Иванова и Г. А. Невраева.

Классификация А. М. Овчинникова построена по принципу формирования минеральных вод в различных геохимических обстановках — окислительной, восстановительной и метаморфической*. Наиболее разнообразна первая группа, к которой относятся: 1. железо- и мышьяксодержащие воды, воды, обогащенные органическим веществом, сульфатные, хлоридные и переходные хлоридно-сульфатные воды.

* Как было показано выше, такое разделение геохимических обстановок является достаточно условным.

Ко второй группе относятся: азотные термальные, метановые и сероводородные воды.

К третьей группе относятся углекислые воды, которые в соответствии с общим химическим составом подразделяются на пять типов: 1) $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (Кисловодский нарзан); 2) $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Ca}$ (Железноводск, Джермук, Пятигорск, Карловы Вары), 3) щелочные $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (Боржоми), 4) соляно-щелочные $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ (Ессентуки), 5) Cl-Na (Арзни).

В. В. Иванов и Г. А. Невраев по ионному составу выделили девять классов минеральных вод, а среди основных бальнеологических групп семь наименований: А — без специфических компонентов и свойств, Б — углекислые, В — сульфидные (сероводородные), Г — железистые, мышьяковистые и с высоким содержанием Mn , Cu , Al , Zn , Д — бромные, йодные и с высоким содержанием органических веществ, Е — радоновые, Ж — кремнистые термальные.

Минеральные лечебные воды подразделяются на воды для внутреннего (питьевые) и наружного (для ванн) применения. В соответствии с ГОСТ 13273—88 выделяются две большие группы питьевых вод — лечебно-столовые с минерализацией от 1 до 10 г/л и лечебные, применяемые по назначению врача, с минерализацией от 10 до 15 г/л, а при наличии в них мышьяка, бора и некоторых других биологически активных компонентов с минерализацией менее 10 г/л. В отдельных случаях, в зависимости от химического состава допускается применение лечебных вод и более высокой минерализации (Баталинская — 21 г/л, Лугела — 52 г/л).

В настоящее время в Советском Союзе приняты следующие нормы для специфических биологически активных компонентов: CO_2 500 мг/л, H_2S (HS^-) 10 мг/л, Rn 185 Бк/л, Fe 20 мг/л, As 0,7 мг/л, I 5 мг/л, Br 25 мг/л, $\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{HSiO}_3^-$ 50 мг/л, $\text{HVO}_2 + \text{VO}_3^{3-}$ 50 мг/л, органическое вещество ($\text{C}_{\text{орг}}$) до (лечебно-столовые воды) и до 30 мг/л (лечебные воды).

Очень часто минеральные лечебные воды являются термальными и содержат несколько биологически активных компонентов, т. е. поликомпонентны. Примером является азотная термальная минеральная вода Ходжа-Обигарм в Гиссарском хребте Тянь-Шаня: минерализация 0,4—0,5 г/л; общий химический тип — $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$; pH 8,9—9,2; T 97 °С; Rn 27—216 Бк; H_2SiO_3 120—160 мг/л; F 18,7—27,1 мг/л; H_2S (общ) 5,3 мг/л; HS^- 5,2 мг/л; CO_2 0,05% (пар); O_2 19,6%; N_2 79—99% (пар); в воде содержатся Mn , Ni , Ag , Pt , Fe , Al , Ti , Cu , Mo , Cr , Cd , Li , Ga , Ge , Ba , K .

На базе этой уникальной воды функционирует единственный в СССР и второй в мире пароземанаторий (курорт находится на высоте 1800 м и вода закипает при 95 °С).

11.2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Ниже приведена краткая характеристика минеральных вод в соответствии с классификацией А. М. Овчинникова, учитывающей геохимические условия их формирования.

11.2.1. Минеральные воды, обогащенные органическим веществом

Эти воды, обычно относимые к типу «Нафтуся» (курорт Трускавец в Львовской области), обладают уникальным бальнеологическим воздействием на организм человека при внутреннем их употреблении. Это воздействие объясняется не только повышенным содержанием, но и специфическим составом растворенных органических веществ. Ниже приводится характеристика органического вещества минеральной воды типа «Нафтуся», полученная в результате обобщения многочисленных данных (по В. М. Швецу и В. К. Кирюхину):

$S_{орг}$	50—121 мг/л
Органические кислоты:	
жирные	0,02—0,08 мг-экв/л
низкомолекулярные	0,1—0,2 мг/л
нафтеновые	Нет
летучие	0,02—0,12 мг/экв-л
то же	0,6—39,6 мг/л
Фенолы:	
легколетучие	0,006—0,380 мг/л
труднолетучие	0,015—0,040 мг/л
Углеводороды	0,05—0,24 мг/л
Битумы:	
нейтральные	2,0—4,4 мг/л
кислые	0,7—3,5 мг/л
.	0,1—0,4 мг/л
.	0,23—4,23 мг/л
Масла	3,4—43,0 мг/л
Эфирорастворимые вещества	1,5—10,4 мг/л
Гуминовые вещества	0,7—12,0 мг/л
Аминокислоты	1,0—4,5 мкг/л
Сложные эфиры	10—30 мг-экв/л

Как показывают приведенные данные, в Трускавецких минеральных водах типа «Нафтуся» определено до 100 мг/л и более летучих и нелетучих органических веществ. Предполагают, что наибольшее бальнеологическое воздействие оказывают органические соединения в сочетании с микрокомпонентным составом Трускавецких вод.

В минеральных водах района КМВ определено значительно меньше органических веществ ($S_{орг}$ около 10 мг/л). В них обнаружены нейтральные и кислые битумы, гумусовые кислоты, фенолы, ароматические углеводороды, жирные и нафтеновые кислоты. Г. В. Бунакова исследовала природу и состав отдельных групп органических веществ минеральных вод района КМВ, в том числе с определением их элементного состава и молекулярной массы (табл. 11.2).

Таблица 11.2. Элементный состав органических веществ, растворенных в минеральных водах района КМВ, %

Органические вещества	С	Н	Н	О	Органические вещества	С	Н	Н	О
Креновые кислоты	40	8	8	44	Нейтральные битумы	85	11	4	—
Гиматомелановые кислоты	60	8	2	30	Кислые битумы	79	9	12	—
Фульвокислоты	49	7	2	42	Нафтеновые кислоты	74	12	14	—

Следует отметить, что практически все геохимические типы минеральных вод содержат то или иное количество различных органических веществ (см. таблицу 11.4), но их бальнеологическое воздействие затушевывается другими компонентами солевого и газового состава минеральных вод. Ниже приведены органические вещества, обнаруженные в минеральных водах, мг/л:

Гуминовые кислоты	0,2—284
Битумы	0,1—16,9
Жирные кислоты	0,01—39,6
Нафтеновые кислоты	0,1—43
Аминокислоты	до 4,5
Масла	3,4—43
Спирторастворимые вещества	0,2—23,5
Эфирорастворимые вещества	1,5—50
Сложные эфиры	1—3 моль/л

Количественное содержание органических веществ в подземных водах зависит от многих природных факторов и условий. Среди них следует отметить: содержание рассеянного органического вещества в горных породах, наличие нефтегазовых залежей, гидродинамические условия (активность водообмена), минерализацию, температуру и химический состав подземных вод, глубину их залегания, окислительно-восстановительную обстановку, микробиологическую активность. Для грунтовых вод большое значение имеют физико-географические условия, количество и состав почвенного гумуса.

Органические вещества подземных вод являются весьма подвижными, активными и изменчивыми компонентами. Их содержание и состав зависят от многих, иногда разнонаправленных процессов, происходящих в подземной гидросфере. Большое значение среди этих процессов имеют биохимические превращения органических веществ. Например, в кислородной среде происходит аэробное разложение остатков наземной растительности — клетчатки, белков, углеводов. При этом низкая температура воды (+1 — +5 °С) затормаживает деятельность микрофлоры, в результате чего грунтовые воды гумидных северных районов богаты малоразложившимся органическим веществом.

Биохимическое разложение растительных и животных продуктов может приводить к появлению в водах промежуточных органических соединений, таких как жирные кислоты. Так, экспериментальным путем показано, что из 3,3 кг клетчатки может образоваться 2,2 кг жирных кислот, 0,9 г CO_2 и 0,01 г H_2 . Биохимическое разложение белков и углеводов приводит к появлению в водах органических кислот, аминокислот, аминов, спиртов и др. Жирные кислоты образуются также путем биохимического окисления углеводородных компонентов нефти, рассеянного органического вещества пород и растворенного органического вещества подземных вод.

Химические реакции при нормальных и высоких температурах также существенно изменяют состав растворенного органического вещества. Наибольшее значение среди них имеет гидролиз. Так, гидролиз жиров приводит к образованию глицерина и жирных кислот, гидролиз клетчатки к образованию полисахаридов, а гидролиз сложных эфиров — к появлению фенолов, спиртов, органических кислот. Таким образом, закономерно, что органические кислоты в подземных водах чрезвычайно широко распространены, а количественное содержание некоторых из них (например, уксусной и муравьиной) достигает нескольких граммов в 1 л. Учитывая широкую распространенность органических кислот в подземных водах, можно полагать, что определенную роль в образовании углеводородных компонентов играет гидрогенизация органических кислот. Необходимый для этого водород содержится в подземных водах, количество которого может достигать 1,5 г/л.

Как отмечалось выше, рассеянное органическое вещество пород играет важную роль в обогащении подземных вод растворенным органическим веществом. При этом основными процессами являются растворение, выщелачивание и диффузия. Активизации перехода органического вещества из пород в подземные воды способствуют повышенная температура (мягкий термолиз при 100—150 °С) и содержание в водах растворенных газов, в частности CO_2 . На участках скопления углеводородов в нефтегазоносных районах подземные воды максимально обогащаются растворенным органическим веществом в результате конвективного и диффузионного массопереноса.

11.2.2. Железосодержащие минеральные воды

Лечебное воздействие этих вод обусловлено повышенным содержанием в них железа. О формировании железосодержащих вод подробно изложено в предыдущей главе, поэтому здесь лишь укажем, что обычные содержания железа в этом типе минеральных вод составляют 20—70 мг/л. Первый курорт, открытый в России Петром I, — это Марциальные Воды, располо-

женный в районе г. Петрозаводска. Ниже приведен химический состав воды четырех источников, действующих в районе этого курорта:

Номер источника	1	2	3	4
Na ⁺ +K ⁺	5,2	16,5	5,3	8,0
Mg ²⁺	13,3	26,5	30,2	33,7
Ca ²⁺	26,2	45,4	38,8	60,4
Fe ²⁺	5,8	23,4	61,3	97,6
Fe ³⁺	1,8	2,3	1,9	2,3
Cl ⁻	0,4	1,1	1,4	0,7
SO ₄ ²⁻	66,7	192,7	235,5	242,3
HCO ₃ ⁻	86,6	116,5	116,2	132,4
Сумма анионов и катионов	214	432	505	592
pH	6,4	8,0	6,0	6,4

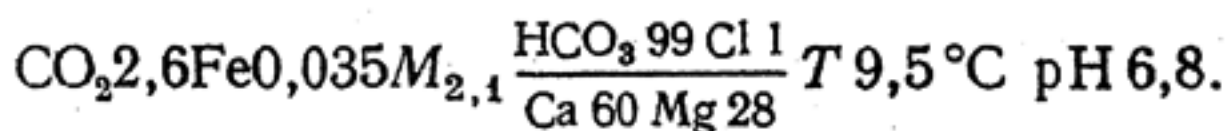
По содержанию железа минеральные воды делятся на три группы: слабожелезистые (с содержанием ΣFe от 20 до 40 мг/л), крепкие (с содержанием ΣFe от 40 до 100 мг/л) и очень крепкие (с содержанием ΣFe более 100 мг/л). Минеральные железосодержащие воды используются в основном в качестве питьевых лечебно-столовых вод.

Месторождения железосодержащих вод в СССР представлены следующими типами:

1) азотные, слабоминерализованные, сульфатные, кислые, связанные с окислением сульфидов железа (Марциальные Воды в Карелии, Джусалинские воды в Казахстане);

2) азотные, слабоминерализованные, сложного ионного состава воды (Полюстровские воды в Ленинграде, содержащие около 50 мг железа);

3) углекислые, преимущественно гидрокарбонатные воды, формирующиеся при углекислотном выщелачивании пород. Примером могут быть Келечинские воды в Закарпатье следующего состава:



11.2.3. Мышьяксодержащие минеральные воды

В земной коре формируются два основных геохимических типа мышьяксодержащих минеральных вод: 1) углекислые воды областей позднечетвертичного и современного магматизма; 2) кислые воды районов сульфидных месторождений.

В СССР выявлено около 40 месторождений мышьяксодержащих вод, удовлетворяющих требованиям ГОСТ (более 0,7 мг/л As). Наиболее распространены углекислые мышьяксодержащие воды, формирующиеся в гидрогеологических структурах альпийской зоны складчатости, характеризующейся проявлением позднечетвертичного и современного магматизма (табл. 11.3).

Таблица 11.3. Основные химические типы углекислых мышьяксо­держащих вод [13]

Типы вод	As, мг/л	Характерные представители	M, г/л	T, °C	Специфичные компоненты (кроме As)
HCO ₃ разнообразного катионного состава	2—5	Чвижипсинские	2—5	5—15	CO ₂
HCO ₃ -Cl, натриевые, борные, кремнистые	15—60	Синегорские, Дарыдагские	20—25	8—40	CO ₂ , HBO ₂ , H ₂ SiO ₃ (иногда Br, I)
Cl, натриевые и кальциево-натриевые	2—8	Налычевские, Верхнекармадонские	4—10	50—75	CO ₂ , HBO ₂ , H ₂ SiO ₃

Углекислые мышьяк­содержащие воды распространены в пределах Камчатки, Курильских островов, Са­халина, Большого и Малого Кавказа, Карпат. Содержание мышьяка в них изменяется от долей до 170 мг/л. Примером крепких мышьяк­содержащих вод может служить Синегорская углекислая вода на о. Са­халин, имеющая следующий состав:

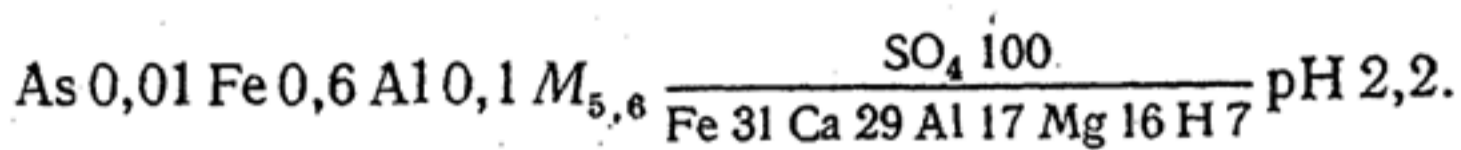
CO₂ 2,5; As 0,060; HBO₂ 2,0; H₂SiO₃ 0,052

$M_{25} \frac{Cl\ 54\ HCO_3\ 46}{(Na + K)\ 90\ Ca\ 5} T\ 9^\circ C\ pH\ 6.$

Кроме мышьяка эти воды обычно содержат высокие (десятки и сотни миллиграммов на литр) концентрации хлора и бора. Геохимический облик мышьяк­содержащих углекислых вод наиболее обоснованно связывают с термометаморфическими процессами, происходящими в зонах наложения мощных тепловых потоков на формирование подземных вод в осадочных мелкодисперсных породах, имеющих повышенные концентрации мышьяка. В результате происходит своеобразный «отгон» мышьяка из пород. Распространение мышьяк­содержащих углекислых вод тесно коррелирует с распространением низкотемпературной мышьяковой, сурьмяной и ртутной минерализации. Они часто приурочены к тем же тектоническим зонам, которые контролируют распространение такой рудной минерализации. Полагают, что мышьяк­содержащие углекислые воды являются современными реликтами тех рудоносных гидротермальных растворов, которые формировали низкотемпературную рудную минерализа­

цию. Углекислые воды имеют низкие положительные значения E_h , поэтому мышьяк находится в них преимущественно в виде мышьяковистой кислоты $H_3AsO_3^0$.

Кислые мышьяксодержащие воды формируются в районах сульфидных месторождений. По своему происхождению это обычно грунтовые и грунтово-трещинные воды, формирующиеся в зонах окисляющейся сульфидной минерализации. Типичным примером являются кислые воды источника Зуби (Грузия), имеющие состав:

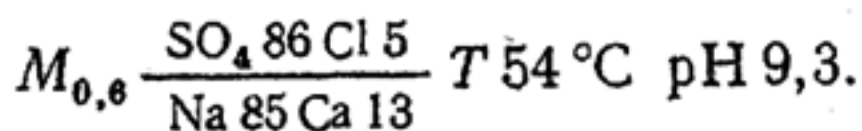


Кислые мышьяксодержащие воды широко распространены в районах сульфидных месторождений Урала, Большого и Малого Кавказа. Поскольку геохимический облик кислых мышьяксодержащих вод формируется в результате окисления сульфидных минералов, они имеют низкие (менее 3) значения pH , а также высокие концентрации железа, алюминия, цинка, меди и других элементов, присутствующих в минералах сульфидных месторождений. Кислые мышьяксодержащие воды имеют высокие (более 500–600 мВ) значения окислительно-восстановительного потенциала, поэтому мышьяк находится в них преимущественно в виде мышьяковой кислоты $H_3AsO_4^0$ и продуктов ее диссоциации $H_2AsO_4^-$.

11.2.4. Азотные термальные воды

Такие минеральные воды формируются в разнообразных геологических структурах. В их газовом составе преобладает N_2 , а минерализация изменяется от сотен до 30 г/л. Обычно азотные термальные воды формируются в структурах областей новейшей активизации (тектонических зонах эпиплатформенного орогенеза), характеризующихся наличием разрывных дислокаций. В зависимости от литологических особенностей вмещающих пород и гидрогеологических условий геологических структур, на которые накладываются эти дислокации, азотные термальные воды имеют различные геохимические особенности. Наиболее распространены и чаще используются в бальнеологии азотные термальные воды бассейнов трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород. Они приурочены к областям молодых тектонических движений в пределах крупных массивов кристаллических пород, где атмосферные воды проникают по разломам на большую глубину и приобретают высокую (до 100 °С и более) температуру. Такие воды широко распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза Тянь-Шаня, Памира, Забайкалья,

Дальнего Востока. Примером может являться Горячинская минеральная вода в Забайкалье:



Характерными особенностями этого геохимического типа термальных вод являются относительно малая (менее 1,5 г/л) минерализация, значительные (до 100 мг/л и более) концентрации кремнекислоты, а также высокие содержания таких аниогенных элементов как фтор, вольфрам, молибден, германий, рений и др.

Газонасыщенность азотных вод невелика. Максимальные содержания суммарного (растворенного и спонтанного) азота в этих водах изменяются от нескольких миллиграммов на литр до 50 мг/л. Помимо азота, эти воды часто содержат в своем газовом составе высокие концентрации гелия (до $5 \cdot 10^{-2}$ мл/л), инертных газов (Ar, Kr, Xe до 2%). Иногда присутствуют O_2 и CO_2 . Eh азотных вод изменяется от +300 до -250 мВ. Минимальные значения Eh обнаружены в термальных водах, содержащих H_2S и HS^- , образующихся в результате восстановления сульфатов. Потенциалзадающими системами для этих вод являются системы кислорода и серы.

Основной геохимический облик азотных термальных вод определяют следующие процессы — гидролитическое разложение силикатов по схеме: $\text{Na, K, Ca-силикат} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{каолинит} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{OH}^- + \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^+$; растворение и выщелачивание пород (сера этих пород является источником SO_4^{2-}), растворение CO_2 с образованием HCO_3^- ($\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$), ионный обмен (Na^+ порода $\rightarrow \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$, вода); восстановление сульфатов. При формировании азотных терм названные взаимодействия происходят при высоких температурах. Это определяет натриевый состав большинства геохимических типов азотных терм, так как известно, что: а) в условиях высоких температур при взаимодействии «алюмосиликаты — вода» натрий по интенсивности перехода в воду обгоняет кальций; б) растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CaSO_4 с ростом температуры уменьшается, а растворимость NaHCO_3 и Na_2SO_4 — возрастает.

Исходя из геотермических условий конкретных структур, глубина формирования азотных термальных вод может достигать 3000 м и более, при этом величина He/Ar этих вод и палео-гидрогеологический анализ развития геологических структур показывают достаточно длительное ($n \cdot 10^6$ лет) время существования термальных вод в этих структурах. Это определяет совершенно необычные свойства их отдельных представителей. Общий химический состав этих вод необычен, часто не соответствует общепринятым представлениям о высоких концентрациях

в них карбонатов. Проведенные прямые определения карбонатов в высокотемпературных азотных водах показали, что по химическому составу эти воды являются не только $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$, но и $\text{H}_3\text{SiO}_4\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-H}_3\text{SiO}_4\text{-Na}$. Они содержат минимальные концентрации карбонатов, а их титруемая щелочность определяется не столько карбонатами, сколько гидросиликатными ионами. Их содержания могут быть достаточно велики (сотни миллиграммов на литр), так как растворимость аморфного кремнезема увеличивается с ростом температуры и рН, а полимеризация H_4SiO_4 сдерживается анионами F^- и OH^- . Содержание силикатов в химическом составе азотных термальных вод увеличивается с ростом температуры этих вод. Возрастание концентраций редких анионогенных элементов в щелочных термальных водах обусловлено их общими свойствами. Степень диссоциации кислот этих элементов возрастает с ростом щелочности среды по общей схеме $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{A}^{2-}$. Натриевые соли образующихся при этом анионов хорошо растворимы (при 40—50 °С) растворимость составляет, г/кг; NaF 45,5; Na_2GeO_3 492; Na_2MoO_4 690; Na_2WO_4 779; Na_2SeO_4 822). Поэтому натриевые воды всегда далеки от насыщения их фтором, вольфрамом, молибденом, германием. Эти элементы в натриевых термах, подобно SO_4^{2-} , Cl^- , являются накапливающимися; их содержания возрастают с ростом минерализации щелочных терм, рН и величины Na/Ca , при этом в водах сохраняются те соотношения элементов (например, Mo/W и др.), которые существуют в водовмещающих породах.

И, наоборот, вследствие относительно малой растворимости фторидов, германатов, молибдатов и вольфраматов кальция ($\text{PR}_{\text{CaF}_2} n \cdot 10^{-11}$; $\text{PR}_{\text{CaWO}_4} n \cdot 10^{-9}$; $\text{PR}_{\text{CaMoO}_4} n \cdot 10^{-9}$ и т. д.) увеличение концентраций кальция в термах приводит к снижению содержания всех рассматриваемых элементов. Основным препятствием перехода больших концентраций элементов в термальные воды являются труднодоступные для подземных вод формы их нахождения в породах. Для перевода этих элементов в воду необходимы длительно протекающие по внутридиффузионной кинетике процессы взаимодействия в системе «вода — порода». Поэтому максимальные содержания элементов приурочены к наиболее высокотемпературным водам длительно существующих ($n \cdot 10^6$ лет) гидротермальных систем в зонах максимального проявления разрывной тектоники (рифтовая зона Забайкалья, наиболее дислоцированные блоковые структуры Тянь-Шаня и Памира). Внутри таких зон термы с максимальными содержаниями W, Mo, F формируются в узлах пересечения или совпадения с металлогеническими провинциями, специализированными на эти элементы и характеризующимися широким проявлением гранитоидных пород с повышенными (по отношению к кларку) содержаниями элементов.

Имеются несколько источников веществ для азотных термальных вод. Так, например, азотные термальные воды Забайкалья по содержанию дейтерия и кислорода-18, по данным И. С. Ломоносова, близки к поверхностным водам этого региона. Это свидетельствует о том, что азотные термальные воды являются инфильтрационными образованиями. Судя по величине $Ar/N_2 \cdot 100$, а также изотопному составу ($^{40}Ar/^{36}Ar$, $^{36}Ar/^{38}Ar$, $^{38}Ar/^{40}Ar$), в газовом составе азотных терм преобладают N_2 и Ar воздушного происхождения. Вместе с тем, наблюдающееся в некоторых азотных термах увеличение значения $(Ar \cdot 100) / (N_2 \cdot 1,18)$ до 2 может означать или фракционирование газов, или наличие других источников (метаморфического и др.). В то же время преобладающая часть гелия в азотных термальных водах имеет радиогенное или глубинное эндогенное происхождение, так как чрезвычайно высокие концентрации гелия в этих водах и характер его соотношений с другими компонентами необъяснимы с позиций воздушного генезиса.

Азотные термальные минеральные воды, как правило, поликомпонентны, так как содержат ряд специфических биологически активных компонентов (H_2SiO_3 , Rn , F , H_2S и др.). На основе этих вод действует большое число курортов (Кульдур в Хабаровском крае, Ходжа-Обигарм в Таджикистане, Белокуриха на Алтае).

11.2.5. Метановые воды

Это широко распространенный геохимический тип минеральных вод, залегающих, как правило, в осадочных битуминозных или нефтегазоносных отложениях. Эти воды имеют различную минерализацию и сложный химический и газовый состав. В случае присутствия в геологических структурах галогенных формаций в них формируются минерализованные воды $Cl-Na-Ca$ состава. В газовом составе, помимо CH_4 (и других углеводородов), присутствуют азот, сероводород и другие газы. Следует иметь в виду, что вследствие низкой растворимости метана в воде при атмосферном давлении, большая его часть при выходе (или выводе) воды на земную поверхность выделяется в виде спонтанного газа и в воде при давлении 0,1 МПа и T 37 °C остается всего 17—24 мг/л растворенного CH_4 .

Примером бальнеологического использования метановых вод является курорт Нальчик, вода которого имеет следующий состав:

$$M_{18} \frac{Cl\ 98}{Na\ 98} T\ 80\ ^\circ C\ pH\ 7,3.$$

11.2.6. Сероводородные (сульфидные) воды

Сероводородные воды широко используются в бальнеологии при содержании $H_2S_{\text{общ}}$ более 10 мг/л. Наибольшее лечебное значение имеет свободный (молекулярный) H_2S , проникающий через кожу человека.

Основными состояниями серы в подземных водах являются SO_4^{2-} , H_2S , HS^- , менее распространены HSO_4^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} . Тем не менее в водах глубоких горизонтов, которыми чаще всего являются сероводородные воды, эти состояния серы могут быть в достаточно высоких концентрациях (табл. 11.4).

$H_2S_{\text{общ}}$ обычно определяется в воде при титровании йодом и включает $H_2S_{\text{молек}}$, HS^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и S_2^{2-} .

Общее содержание H_2S в водах наиболее известных курортов сероводородных вод следующее:

	H_2S , мг/л
Талги (Дагестан)	560
Краснокамск (Пермская обл.)	540
Сочи (Мацеста)	439
Горячий Ключ (Краснодарский край)	170
Сергиевские Минеральные Воды (Самарская обл.)	80
Кемери (Прибалтика)	30
Хилово (Псковская обл.)	18
Арчман (Туркмения)	10

В зависимости от величины рН основные формы серы ($H_2S_{\text{молек}}$ и HS^-) следующие (в %):

рН	$H_2S_{\text{молек}}$	HS^-
6	92	8
7	53	47
8	1	99

Следует также учитывать, что с увеличением температуры подземных вод растворимость H_2S уменьшается: 20 °С — 2,5 г/л, 60 °С — 1,2 г/л и 100 °С — 0,8 г/л.

Важнейшим процессом, определяющим образование H_2S в минеральных водах является восстановление $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$.

Сероводородные воды формируются, как правило, в нефтегазоносных провинциях, обычно при наличии в породах гипсов и ангидритов.

11.2.7. Углекислые воды

Это чрезвычайно широко распространенный и активно используемый в бальнеологии геохимический тип минеральных вод, формирование которого всегда вызывало глубокий интерес у исследователей. Поэтому ниже подробно рассмотрены именно вопросы формирования углекислых вод в разных геохимических условиях.

Таблица 11.4. Соотношения форм серы в минеральных водах, мг/л*

Компоненты	Метановые и сероводородные воды			
	Пос. Шихово	Курорт Старая Мацеста	г. Сочи	Пос. Талги
HSO ₄ ⁻	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—
SO ₄ ²⁻	671,2	1,8	1061,7	570,2
HS ⁻	267,3	108,1	71,9	131,0
S ²⁻	—	—	—	—
S ₂ O ₃ ²⁻	98,6	0,7	16,5	14,0
SO ₃ ²⁻	51,1	0,2	0,8	—
H ₂ S _{о₃}	341	242	—	346
pH	8,7	6,7	6,3	6,7
Химический тип воды	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-Na-Ca	Cl-Na-Ca	Cl-Na-Ca
Минерализа- ция	16 375	11 365	40 952	6331

* Данные заимствованы из работы В. В. Иванова и Г. А. Невраева (1964 г.), а также монографии Сульфидные воды СССР (1977 г.).

Содержание растворенного CO₂ в углекислых водах изменяется в широких пределах, оно обычно составляет 1—3 г/л, но в глубоких горизонтах крупных месторождений углекислых вод может достигать 40 г/л. Соотношение между растворенной и свободной CO₂, выделяющейся при выходе углекислых вод на поверхность, колеблется в пределах 1—4. Газовый фактор (соотношение между объемами газа и воды в 1 л) в углекислых водах обычно составляет 4—5, но может достигать 20.

Растворимость CO₂ в водах увеличивается с ростом давления. Так, если в обычных условиях поверхности при 20 °С растворимость CO₂ приблизительно составляет 1,7 г/л, то при давлении 5 МПа оно возрастает до 60 г/л. Эта цифра принципиально соответствует тем максимальным содержаниям CO₂, которые известны в настоящее время в подземных водах. Растворимость углекислоты в подземных водах уменьшается с ростом их температуры. При этом воды разного химического состава способны растворять различные количества углекислоты. В этом отношении существует следующий ряд: H₂O > NaCl > CaCl₂.

Ниже приводится отношение растворимости газов в 1 М растворе NaCl к растворимости в воде при 70 °С (по А. Эллису):

CH ₄	H ₂	N ₂	CO ₂
0,79	0,86	0,78	0,82

Кроме углекислого газа эти воды обычно содержат комплекс других газов, который зависит от геолого-исторических особенностей структур и литолого-геохимических особенностей слагающих их пород. Так, для структур, сложенных осадочными

Таблица 11.5. Состав растворенных газов углекислых вод района КМВ, % (по Г. В. Бунаковой, В. П. Щербак, М. С. Каган и др., 1972)

Местонахождение (источник или скважина)	CO ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ +редкие газы	T, °C	Общее содержание газов, мл/л
Г. Кисловодск (скв. 5/0)	95,83	Нет	0,59	He обн.	3,58	14,0	1342
Г. Ессентуки (ист. 4)	97,30	»	Нет	0,50	2,20	13,0	476
Г. Пятигорск (скв. 19)	94,20	»	»	He обн.	5,80	60,0	249
Г. Железноводск (ист. Славяновский)	97,56	»	0,69	То же	1,75	54,0	168

породами, характерно сонахождение CO₂ с H₂S, CH₄, а также с более сложными углеводородами (C₂H₄, C₃H₈); для структур, входящих в зоны современного рифтогенеза, особенно мантийного типа, сопровождающегося явлениями современного и позднечетвертичного магматизма, характерен парагенезис CO₂, H₂S, He, H₂, при этом содержание H₂, по данным В. И. Кононова и Б. Г. Поляка, может достигать десятков процентов; для районов современного магматизма корового типа — парагенезис CO₂, H₂S, SO₂, SO₃, N₂, He, NH₃, HCl, HF, CH₄ (и более сложные углеводороды). В зависимости от парагенетических ассоциаций газов среди углекислых вод выделяют собственно углекислые, азотно-углекислые, сероводородно-углекислые, водородно-углекислые, метано-углекислые, и т. д.

Углекислые воды содержат, помимо спонтанных, комплекс растворенных газов. Последний определяется растворимостью газов при данной температуре и обычно является менее разнообразным, в то время как общее газосодержание и количество растворенной CO₂ снижаются с ростом температуры (табл. 11.5).

Углекислота подземных вод полигенетична. Ее происхождение и накопление в этих водах могут быть связаны с различными процессами: метаморфическим разложением карбонатсодержащих пород, разложением этих пород кислыми водами, дегазацией глубинных зон земной коры, поступлением углекислоты из очагов магматизма, бактериальным разложением органических веществ, окислением и метаморфизацией этих веществ, декарбонизацией липидов. В настоящее время общепризнано, что основными процессами, приводящими к накоплению углекислоты в подземных водах, являются процессы отделения углекислоты очагами магматизма, дегазации мантии и особенно термометаморфические процессы преобразования карбонатсодержащих пород. Количество CO₂, выделяющейся при термометаморфизме мергелей, достигает 8,8% от массы исходной по-

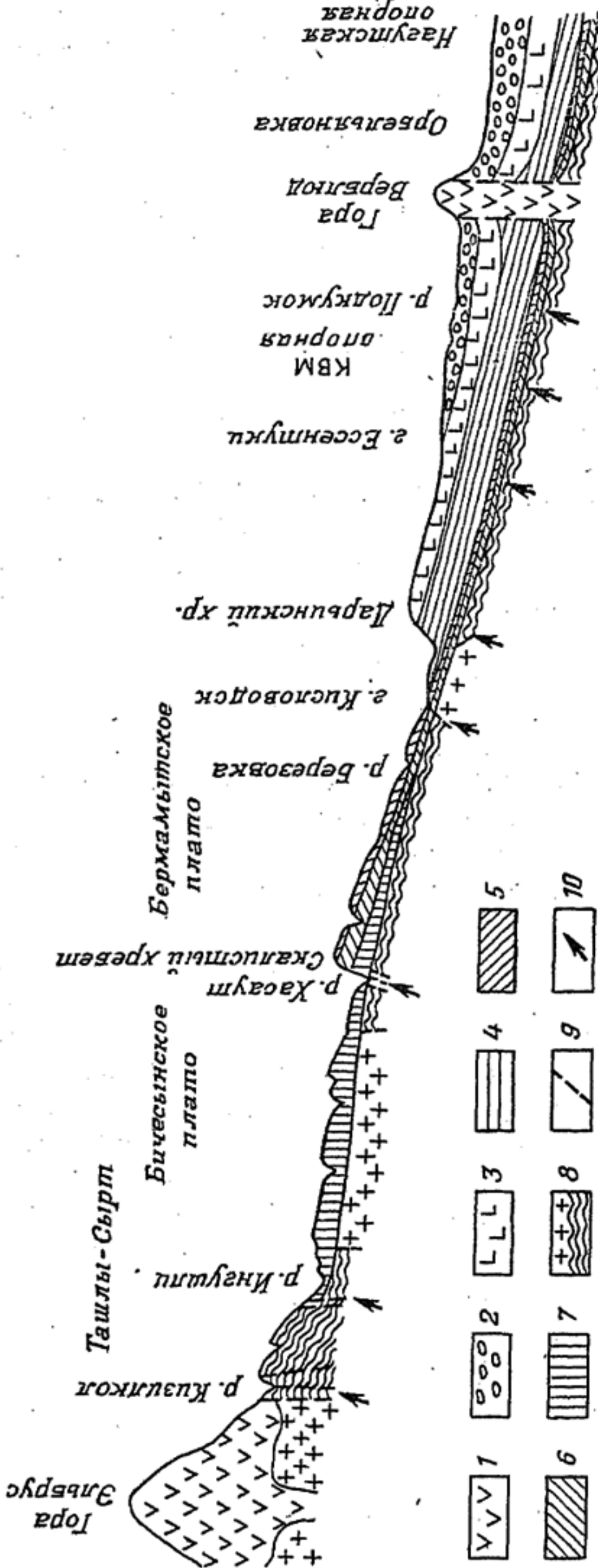


Рис. 11.1. Схематический геологический профиль через район Кавказских минеральных вод (по И. Я. Панте-леву):

1 — эффузивы и криптонитрузивы (N+Q) с трещинными, преимущественно пресными водами коры выветривания; 2 — мергели с прослоями песчаников и глин (P+N) с пластово-трещинными водами, различными по обильности и минерализации (от пресных до высокоминерализованных хлоридно-натриевых); 3 — известняки и мергели (K₂) с обильными трещинными, отчасти карстовыми водами, в закрытой части структуры — с пресными и углекислыми минеральными водами различных типов; 4 — песчано-глинистая толща (K_{1a1b}), в кровле слой плотных глин (аргилитов) с пластово-трещинными пресными водами, в закрытой части структуры — с термальными, повышенной минерализации; 5 — доломитизированные известняки (K_{1v1g}) с обильными трещинно-пластовыми и карстовыми водами, в закрытой части структуры широко распространены обильные углекислые минеральные воды сложного состава; 6 — известняки, песчаники, пестроцветы (J₃) с трещинно-пластовыми, реже карстовыми пресными водами, в закрытой части структуры — с углекислыми минеральными водами, пестрыми по составу и обильности; 7 — песчаники и глины (J_{1+J₂}) с пластово-трещинными пресными водами, в депрессиях содержат воды повышенной минерализации, очень редко углекислые; 8 — кристаллические сланцы и границы (PZ) с трещинными пресными и углекислыми минеральными водами; 9 — тектонические нарушения; 10 — предполагаемые участки интенсивного поступления углекислого газа из кристаллического фундамента

роды, при метаморфизации карбонатных глин 6,82% и т. д., при этом теоретически возможное уменьшение содержаний CO_2 , по данным А. В. Сидоренко, С. М. Розена и В. А. Менякова может достигать 15%. Это означает, что региональный термометаморфизм является мощным процессом, поставляющим углекислоту в верхние зоны земной коры, содержащие подземные воды.

В условиях «сухого метаморфизма» карбонатсодержащих пород CO_2 образуется при 650—700 °С. В присутствии водных растворов эти температуры уменьшаются вследствие гидролитического разложения этих пород по принципиальной схеме $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{OH}^- + \text{CO}_2$. В этом случае углекислота образуется уже при температуре 75—125 °С. Такие температуры недр достаточно широко распространены в структурах альпийской системы. Так, в районах современного и недавнего магматизма температура 100—200 °С может быть достигнута уже на глубине нескольких сотен метров. В молодых краевых прогибах (например, в Предкавказском) температуры 100—150 °С известны на глубине 1,5—3 км. Примером классической структуры формирования углекислоты вод является район КВМ (рис. 11.1).

Углекислые воды имеют разнообразный химический состав: $\text{HCO}_3\text{-Ca}(\text{Mg})$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, Cl-Na , Cl-Na-Ca и т. д. (табл. 11.6). Совершенно особый тип кислых (рН до первых единиц и менее) термальных и высокотермальных углекислых и сероводородно-углекислых вод формируется в структурах районов современного магматизма. По анионному составу эти воды сульфатные, сульфатно-хлоридные и хлоридные; а в их катионном составе преобладают H^+ ($n-n \cdot 100$ мг/л); NH_4^+ ($n-n \cdot 100$ мг/л); $\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}$ ($n-n \times \times 1000$ г/л); Mn^{2+} ($n-n \cdot 100$ мг/л); Na ($n \cdot 10-n \cdot 100$ мг/л).

Для углекислых вод характерна значительная гамма органических веществ, включающая гуминовые и нафтенновые кислоты, фульвокислоты, фенолы, масла, нейтральные и кислые смолы, нефтяные углеводороды, при сумме $\text{C}_{\text{орг}}$ до 40 мг/л. Минерализация этих вод изменяется от долей грамма на литр до 320 г/л, а температура — от единиц градусов Цельсия до 300 °С и более.

Формирование химического состава углекислых подземных вод обычно связано с взаимодействиями в сложных системах: «инфильтрационные воды — углекислый газ — породы»; «инфильтрационные воды — морские (древние, современные) воды — углекислый газ — породы».

Прежде всего следует подчеркнуть, что хлоридность углекислых вод Cl-Na , $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава обычно является или результатом их взаимодействий с породами галогенных формаций, или определяется влиянием седиментационных, а также современных океанических (в прибрежных зонах) вод. Наиболее минерализованные (>75 г/л) углекислые воды

Таблица 11.6. Химический состав типичных углекислых вод, мг/л (по литературным данным)

Компоненты	г. Кисловодск (нарзан)	г. Карловы Вары (Шпрудель)	г. Боржоми	г. Ессентуки	г. Арзни
Li ⁺	—	2,9	0,2	1,5	—
NH ₄ ⁺	4,6	0,36	0,1	He обн.	82,3
K ⁺	20,7	99,4	33,0	15,3	2920,3
Na ⁺	38,5	1566	1586	3370	308,2
Mg ²⁺	56,1	44,1	47	75,2	365,0
Ca ²⁺	238,9	127	111,0	135,7	—
Sr ²⁺	10,2	0,28	6	6,5	4,3
Fe ²⁺	—	1,45	6,2	ΣFe _{4,6}	—
Al ³⁺	—	—	—	—	—
F ⁻	0,4	2,14	—	0,8	0,5
Cl ⁻	71,6	612,5	424	2264,0	4184,3
Br ⁻	0,3	0,98	1,2	8,2	12,5
I ⁻	—	Следы	0,3	1,8	0,2
SO ₄ ²⁻	366,7	1403	2,5	7,4	615,6
HCO ₃ ⁻	555,6	2105	4124	5872,6	2599,8
CO ₂	660	375	968	1790	1200
H ₂ SiO ₃	19,2	90	21	26	130
T, °C	12,1	71,4	33	12,0	20,1
Общая минера- лизация	1413	6059	6392	11827	11273
pH	6,3	—	6,8	6,6	6,6
Формула хи- мического со- става	M _{1,4} $\frac{\text{HCO}_3 47 \text{SO}_4 40}{\text{Ca} 6 2 \text{Mg} 24}$	M ₆ $\frac{\text{HCO}_3 42 \text{SO}_4 36 \text{Cl} 21}{(\text{Na} + \text{K}) 87 \text{Ca} 8}$	M _{6,4} $\frac{\text{HCO}_3 85 \text{Cl} 15}{(\text{Na} + \text{K}) 88 \text{Ca} 7}$	M _{11,9} $\frac{\text{HCO}_3 60 \text{Cl} 40}{(\text{Na} + \text{K}) 92 \text{Ca} 4}$	M _{11,2} $\frac{\text{Cl} 68 \text{HCO}_3 24}{(\text{Na} + \text{K}) 75 \text{Mg} 15 \text{Ca} 10}$

всегда формируются в районах распространения галогенных формаций.

Основными процессами формирования химического состава углекислых вод являются: растворение и выщелачивание водовмещающих пород, ионный обмен, взаимодействия с седиментационными и современными (в прибрежных районах) водами, окисление и восстановление элементов с переменной валентностью (особенно в соединениях серы). Протекание процессов взаимодействия в системе «углекислая вода — порода» обеспечивается существованием неравновесного состояния в этой системе, поддерживаемого наличием в ней градиентов по температуре и CO_2 . Чем больший геотермический градиент существует в этой системе, тем дальше она от равновесия и тем интенсивнее эти взаимодействия. В свою очередь, существование постоянного градиента по CO_2 путем образования новых растворимых соединений обеспечивает удаление продуктов разложения пород и способствует сохранению разности химических потенциалов в системе. Экспериментально установлено (Б. Б. Полюнов, С. Л. Шварцев), что существование постоянного градиента CO_2 в системе «вода — натриевые алюмосиликаты» обеспечивает поступление в воду значительных концентраций натрия: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CO}_2 + 5,5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0,25\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$.

Из уравнения константы этой реакции

$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-][\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

следует, что концентрации Na^+ , HCO_3^- , H_4SiO_4 прямо пропорциональны парциальному давлению CO_2 в системе «альбит — H_2O — CO_2 ».

Существование градиента по CO_2 способствует также возбуждению ионного обмена $\text{H}^+_{\text{вода}} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{порода}}$, ибо наличие CO_2 в воде определяет существование реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Этот обмен является важным фактором формирования гидрокарбонатно-натриевых вод.

Важной особенностью углекислых вод является наличие в отдельных их геохимических типах высоких концентраций лития, рубидия, цезия, бора, мышьяка, сурьмы, германия, ртути, фтора (табл. 11.7).

Углекислые воды с высокими содержаниями этих элементов обычно имеют повышенные хлоридность и температуры, что свидетельствует о тесной связи формирования редких элементов и общего химического состава углекислых вод, в частности, их хлоридности.

Детальные исследования показали, что распределение Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge в углекислых водах контролируется литолого-геохимическими особенностями водовмещающих пород.

Таблица 11.7. Максимальные содержания и состояния элементов в углекислых подземных водах

Элемент	Содержания, мг/л	Преобладающие состояния
Li	320	Li^+ , LiCl^0 , LiSO_4^-
Rb	100	Rb^+
Cs	20	Cs^+
B	1200	H_3BO_3^0 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7^0$, анионы этих кислот, борорганические соединения
As	120	H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , AsS_3^{3-} , мышьякорганические соединения
Sb	10	H_3SbO_4^0 , HSbO_2^0 , SbO_3^- , $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, SbS_3^{3-}
Ge	0,2	H_2GeO_3^0 , HGeO_3^- , германийорганические соединения
Hg	0,2	HgCl_n^{2-n} , $\text{Hg}(\text{HS})_n^{2-n}$, HgS_2^{2-} , ртутьорганические соединения
F	10—1000	HF , F^- , $\text{Me}^m\text{F}_n^{m-n}$, где $\text{Me}(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}$ и др.)

Так, углекислые воды со значительными содержаниями бора (>100 мг/л), мышьяка, сурьмы (>1 мг/л), германия ($>0,1$ мг/л) и высокими значениями B/Cl , As/Cl , Sb/Cl наиболее часто формируются в песчано-сланцевых породах, содержащих повышенные концентрации этих элементов и органических веществ. Углекислые воды с высокими содержаниями лития (>10 мг/л), рубидия, цезия (>1 мг/л) и низкими значениями Na/K , K/Rb , K/Cs формируются как в песчано-сланцевых, так и в гранитоидных породах. Подчинение распределения элементов в углекислых водах литолого-геохимическому контролю означает, что основным источником этих элементов являются водовмещающие породы, а переход элементов в углекислые воды обусловлен межфазовыми взаимодействиями в системе «вода — газ — порода», интенсифицирующимися в геологических структурах при увеличении геотермических градиентов.

Результаты экспериментальных исследований по изучению взаимодействия растворов различного химического состава с породами при разных температурах показали, что переход многих элементов из пород в воду активизируется в хлоридно-натриевых средах, при этом интенсивность такого перехода увеличивается с ростом температуры, при которой происходят взаимодействия.

11.2.8. Радоновые воды

Радоновые воды в соответствии с инструкцией ГКЗ СССР (1984 г.) подразделяются на очень слабо радоновые (185—750 Бк), слабо радоновые (750—1500 Бк), радоновые средней концентрации (1500—7500 Бк) и высокорудоновые (бо-

лее 7500 Бк)*. Воды с концентрацией радона от 37 до 185 Бк применяются как лечебные только при условии организации процедур в проточных бассейнах. Для питьевого лечения применяются высокорадоновые воды.

Радоновые воды обычно развиты в зонах разломов кристаллических и метаморфических пород древних платформ (Восточно-Европейской, Сибирской), молодых (Кавказ) и древних (Урал, Казахстан) складчатых поясов, в угленосных терригенных и пестроцветных отложениях, битуминозных породах и торфяниках, содержащих радиоактивные элементы. Их образование связано с радиоактивным распадом и эманированием пород, обогащенных радиоактивными элементами. Связь радоновых вод с породами, обогащенными органическим веществом, обусловлена свойствами органических веществ сорбировать радиоактивные элементы.

Радоновые воды, формирующиеся в разломах кристаллических пород, могут иметь высокую температуру; они, как правило, маломинерализованные (менее 1 г/л), щелочные (рН до 9), азотные (по преобладанию N_2), SO_4-HCO_3-Ca и $SO_4-Cl-Na$ состава.

11.3. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

11.3.1. Классификация термальных вод

Обычно под *термальными водами* понимают воды с температурой более $20^\circ C$. Существует несколько классификаций подземных вод по температуре. Наиболее полной из них является классификация Н. И. Толстихина (1970 г.), которая включает:

1) отрицательнотемпературные воды — криопэги ($0 \div -36^\circ C$);

2) положителнотемпературные воды — пэги (до $20^\circ C$) и термы — теплые и горячие ($0 \div +100^\circ C$);

— сверхгорячие (перегретые) воды — супертермы ($+100 \div +700^\circ C$);

— горячие пары (газ и пар) — вапортермы ($>700^\circ C$).

По использованию выделяют следующие группы термальных вод:

* Единицей концентрации радона в соответствии с СИ является беккерель (Бк), соответствующий одному ядерному распаду в 1 с. Соотношение между беккерелем и принимавшимися ранее единицами измерений радона составляет: $1 \text{ Бк} = 0,027 \text{ нКи} = 0,27 \text{ эман} = 0,074 \text{ ед. Махе}$ или $37 \text{ Бк} = 1 \text{ нКи} = 10 \text{ эман} = 2,75 \text{ ед. Махе}$.

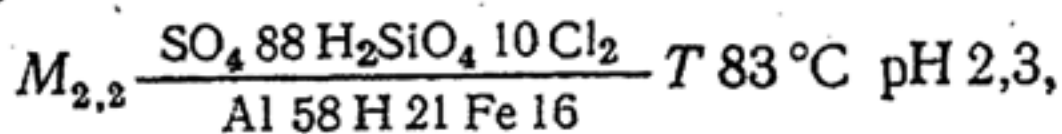
1) с температурой $< 70^{\circ}\text{C}$ — для горячего водоснабжения (парники, теплицы, фермы);

2) с температурой от 70 до 100°C — для отопления, горячего водоснабжения, выработки электроэнергии;

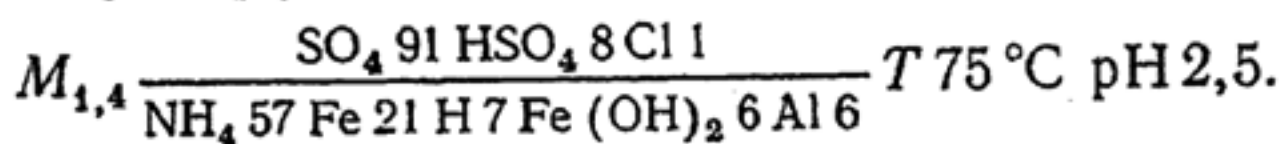
3) с температурой $> 100^{\circ}\text{C}$ — для выработки электроэнергии и теплоснабжения.

При решении вопроса об использовании термальных вод всегда учитывается их химический состав и эксплуатационные запасы. Многие термальные воды (см. раздел 11.2) используются и в бальнеологических целях, как минеральные термальные воды.

Химический и газовый состав термальных вод очень сложен, что обусловлено взаимодействием в системе «вода — порода — газ (пар)» при повышенных температурах. Особенно сложен состав гидротерм областей новейшего и современного вулканизма. Примером могут служить термы Курильской вулканической области. В воде вулкана Менделеева (о-в Кунашир) содержатся, мг/л; Al^{3+} 151,5, Fe^{3+} 89,3, H^{+} 6,2, H_2SiO_3 217,3;



а в воде вулкана Головнина — Fe^{3+} 56,4, NH_4^{+} 147,6, Al^{3+} 7,2, H_2SiO_3 342,1;



В вулканических районах выделение паров и газов достигает иногда грандиозных размеров. Так, в долине «Десять тысяч дымов» на Аляске дебит газопаровых выделений достигает 23 млн. л/с при 600°C . Подсчитано, что из них в течение года выделяется в воздух 1,25 млн. т HCl и 0,2 млн. т HF . Из Юрьевского источника на вулкане Эбеко (о-в Парамушир), в воде которого содержатся 205 мг/л Fe и 435 мг/л Al , в Охотском море, куда впадает ручей из источника, за 1 сут выпадает 35 т железа и более 65 т алюминия.

Существует несколько классификаций термальных вод по их газовому и химическому составу. Наиболее распространена классификация В. В. Иванова (1976 г.), учитывающая условия формирования гидротерм, а в последние годы — В. И. Кононова (1983 г.), дополняющая классификацию В. В. Иванова с учетом последних данных, в том числе обработки огромного фактического материала по гидротермальным системам мира. Ниже приводится характеристика геохимических типов термальных вод по данным В. И. Кононова [20].

Сероводородно-углекислые гидротермы (парогидротермы) приурочены к активным вулканическим аппаратам

и содержат, помимо H_2S и CO_2 , также HCl , HF , SO_2 и другие газы. Температура парогазовых струй в кратерах активных вулканов достигает $700^\circ C$, минерализация — 35 г/кг, состав SO_4 , $Cl-SO_4$, реже Cl ; pH низкий. Катионный состав сложен — преобладают Fe , Al , H , NH_4 (см. приведенные выше примеры). В этом типе гидротерм отмечаются и уникальные воды с pH $0,2-0,5$ и $M > 500$ г/кг, $Cl-Na$ состава (Данакильская впадина, выполненная толщей эвапоритов).

Углекисло-водородные парогидротермы встречаются в океанических рифтах и в зонах их примыкания к континентальным структурам. Помимо H_2 , содержащегося в значительных, а иногда преобладающих количествах, в парогидротермах присутствуют CO_2 , H_2S , N_2 и другие CO_2-H_2 термы, заключенные в базальтах океанической коры, в подводных условиях представляют собой, в основном, морские воды. На континенте — это маломинерализованные (< 1 г/л), слабощелочные воды с повышенным содержанием SiO_2 и преобладанием SO_4 , HCO_3 и Na .

Углекислые парогидротермы в сфере влияния активных вулканических очагов имеют температуру от 180 до $350^\circ C$ и минерализацию обычно ниже 1 г/л; HCO_3 или SO_4-HCO_3 состав. В месторождениях с преобладанием в парогидротермах не пара, а воды, они имеют $Cl-Na$ состав и минерализацию до 5 г/л. Там, где развиты эвапоритовые толщи (Солтон-Си в Калифорнии) минерализация высокотермальных углекислых вод достигает 305 г/кг.

Уникальные рассолы сульфатного калиево-натриевого состава встречаются в кальдере Бачано в 15 км севернее г. Рима. Они приурочены к вулканогенным толщам и эвапоритовым формациям триаса, содержащим сульфатные минералы. Их минерализация достигает 356 г/кг, а температура на глубине 1400 м составляет $210^\circ C$.

Чаще всего встречаются субнейтральные (pH $6-8$), гидрокарбонатные натриевые углекислые термы с минерализацией ниже 5 г/л. Реже известны сульфатные и хлоридные термы. Для многих углекислых терм смешанного состава характерно присутствие H_2S (подробнее об углекислых водах см. раздел 11.2).

Азотно-углекислые парогидротермы и гидротермы. Это в основном щелочные воды с Eh от 0 до 250 мЕ. Парогидротермы с температурой $180-200^\circ C$ формируются в зонах глубоких тектонических нарушений, имеют HCO_3-Na или SO_4-Na состав с M до $1,5$ г/л и $pH \approx 9$. В районах современного вулканизма островных дуг они имеют преимущественно $Cl-Na$ состав с M $1-6$ г/л (Долина Гейзеров и Паужетка на Камчатке). Азотно-углекислые гидротермы с температурой на выходе от 30 до $100^\circ C$ имеют небольшую (менее 3 г/л) минерализацию

и пестрый анионный состав, а среди катионов преобладает Na. Азотные термы, также в основном щелочные (pH 8—10), на глубине ~2 км имеют температуру до 150 °С, а на выходе — обычно ниже точки кипения. По химическому составу — пестрые (HCO₃, SO₄ или Cl). Типичным представителем азотных HCO₃-Na вод являются маломинерализованные (<1 г/л) щелочные (pH ≈ 8) гидротермы Рейкьявика с температурой на выходе ~90 °С. Их химический состав позволяет использовать эти воды непосредственно (без теплообменников) для горячего водоснабжения и теплофикации этого города. На Камчатке примерами азотных терм служат Паратунские, Начикинские и другие источники. Азотные Cl-Na термы по сравнению с SO₄ и HCO₃ водами распространены менее широко. Их минерализация может достигать 35 г/кг. Более подробная характеристика азотных термальных вод приведена в разделе 11.2.

Метановые и азотно-метановые термальные воды широко развиты в молодых краевых и внутренних прогибах, неотектонических впадинах и в чехле палеозойских платформ. Их распространение подчиняется общей гидрогеохимической и газовой зональности: в периферических и верхних частях артезианских бассейнов термальные воды, как правило, пресные или солоноватые (до 10 г/л), азотные (иногда с примесью CO₂ и H₂S), SO₄-HCO₃-Na и HCO₃-Na состава. В глубоких частях артезианских бассейнов встречаются N₂-CH₄ и CH₄ воды Cl-Na и Cl-Na-Ca типа с повышенным содержанием I, Br и других ценных микрокомпонентов. Температура этих вод на глубине их залегания изменяется от менее 50 до более 200 °С, pH=5—9, Eh = от —250 до 0 мВ.

В вулканических областях метановые и азотно-метановые гидротермы распространены обычно вне зон непосредственного химического и теплового воздействия магматических очагов. Например, на Камчатке они встречены в палеоген-неогеновых осадочных отложениях Центрально- и Западно-Камчатских прогибов и в отдельных районах Восточно-Камчатского артезианского бассейна. Температура воды в естественных выходах достигает 80 °С, минерализация — 15 г/кг (в Японии в миоцен-плиоценовых отложениях — до 30 г/кг), состав обычно Cl-Na реже Cl-HCO₃-Na. Для этих вод характерно наличие брома, йода, нафтеновых кислот; Cl/Br коэффициент имеет типично «морское» значение.

11.3.2. Условия формирования терм

Основные запасы термальных вод в современных гидротермальных системах формируются в результате инфильтрации вглубь атмосферных осадков или сохранения в недрах вод морского генезиса. По данным изотопного состава кислорода, водорода

и серы, большая часть гидротерм районов молодого и современного вулканизма имеет инфильтрационное происхождение, на долю магматического флюида (ювенильных вод) приходится лишь несколько процентов.

Источником тепла для всех перечисленных выше геохимических типов термальных вод является региональное тепловое поле. Лишь для высокотемпературных углекисло-водородных, углекислых, сероводородно-углекислых, азотно-углекислых и метановых парогидротерм, по-видимому, дополнительным источником тепла является высокоэнтальпийный флюид, поступающий из мантии, или кондуктивный прогрев от неглубоко залегающих магматических очагов.

Источниками растворенного вещества (макро- и микрокомпонентов, газов) являются в основном вмещающие породы. Часть из них поступает в гидротермальную систему вместе с инфильтрационными и морскими водами. Для некоторых термопроявлений нельзя отрицать поступление и мантийного вещества, о чем свидетельствует, по мнению В. И. Кононова и Б. Г. Поляка, специфика изотопного состава гелия, аргона и серы.

Процессы формирования состава термальных вод имеют некоторые особенности, связанные с температурным фактором. Одна из них заключается в фазовых переходах подземных вод, происходящих обычно в приповерхностных зонах разгрузки гидротерм. В настоящее время известно, что вода в форме пара в глубоких частях гидросферы не существует. Вскипание высокотемпературных вод, сопровождающееся парообразованием и дегазацией, происходит лишь в приповерхностных условиях при снижении давления и сохранении высокой температуры.

При этом компоненты вещественного состава гидротерм перераспределяются между паровой и жидкой фазами; в последней возрастает концентрация солей. Конденсат пара имеет низкую минерализацию и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ или $\text{SO}_4\text{-Na}$ состав. Фазовые переходы сопровождаются процессами, выводящими растворенные вещества из раствора (дегазация терм, кристаллизация солей, образование сульфидов металлов). Вторая особенность заключается в активном тепловом воздействии на вмещающие породы (термометаморфизм), при котором происходит глубокая переработка пород и переход в раствор газов, макро- и микрокомпонентов. Например, аномально высокие концентрации рудных элементов, обнаруженные в термальных рассолах Солтон-Си и в некоторых термах океанического дна (Красноморский, Галапагосский рифты и др.) связаны прежде всего с растворением и выщелачиванием пород высокоминерализованными растворами Cl-Na-Ca состава в условиях высоких температур.

Таким образом, указанные процессы формируют в ряде случаев термальные воды уникального состава. Некоторые их геохимические типы обладают повышенной агрессивностью и спо-

способностью к солеотложению, другие содержат в больших концентрациях рудные и редкие элементы, некоторые из которых являются биологически активными компонентами минеральных термальных вод. Сложный компонентный и газовый состав термальных вод осложняет их непосредственное (прямое) использование на ГеоТЭС, в системах тепло- и водоснабжения, в промышленности и сельском хозяйстве. В этих случаях применяются теплообменники, в которых термальные воды отдают свое тепло обычным пресным водам.

11.3.3. Провинции минеральных и термальных вод

Понятие о провинциях минеральных вод было введено Н. И. Толстихиным в 1938 г., выделившим три провинции минеральных вод: 1) щелочно-земельных гидрокарбонатных вод, газифицированных углекислым газом, приуроченных к альпийской складчатой зоне; 2) натриевых термальных вод, газифицированных азотом или метаном и 3) вод высокой минерализации, слабогазифицированных азотом или метаном. Вторая провинция характеризует воды, поднимающиеся из недр по глубоким водоносным трещинам, а третья — воды осадочного комплекса платформ. В последующие годы, по мере накопления и обобщения знаний о минеральных и термальных водах, вопросы гидрогеологического районирования получили свое дальнейшее развитие, особенно при составлении обзорных карт минеральных и термальных вод СССР (работы А. М. Овчинникова, В. В. Иванова, Л. А. Яроцкого, Б. Ф. Маврицкого и др.).

Так, на карте подземных минеральных вод СССР масштаба 1 : 7 500 000, составленной В. В. Ивановым и др. (1960 г.), выделено пять провинций, различающихся по гидрогеохимическим условиям формирования минеральных вод (рис. 11.2): 1) сероводородно-углекислых, углекислых и азотно-углекислых термальных областей современного вулканизма; 2) углекислых вод областей молодой магматической деятельности; 3) азотных щелочных термальных областей новейших тектонических движений; 4) азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и складчатых областей и 5) кислородно-азотных и азотных радоновых слабо минерализованных вод коры выветривания кислых кристаллических пород. Внутри каждой провинции выделены области распределения вод, отличающихся между собой минерализацией и общим химическим составом.

В дальнейшем вопрос о выделении и содержании провинций минеральных вод получил развитие при составлении карты минеральных вод масштаба 1 : 4 000 000 под редакцией В. В. Иванова (1974 г.). Ниже приводится характеристика гидрогеохимических провинций, выделенных на этой карте.

I — провинция вод областей новейшего вулканизма. Она делится на две зоны — современного активного и четвертичного вулканизма. Зона современного вулканизма (юго-восточная часть Камчатки, Курильские о-ва) содержит три типа вод: 1) кислые H_2S-CO_2 термы с M до 7,5 г/л (реже до 35 г/л), обычно, сульфатные, кремнистые; 2) N_2-CO_2 с M до 1,5 г/л HCO_3-SO_4-Cl состава и с M до 5 г/л $Cl-Na$ состава, содержание H_2SiO_3 достигает 600 мг/л; 3) H_2 термы, содержащие также CO_2 , H_2S и N_2 с минерализацией менее 1 г/л, содержанием H_2SiO_3 до 1000 мг/л и температурой более $300^\circ C$.

Зона четвертичного вулканизма (Камчатка, Малый Кавказ) также включают три типа вод: 1) CO_2 с M до 6 г/л сложного состава; 2) CO_2 с M до 7 г/л (типа Джермук); 3) N_2 с M до 1,5 г/л $pH > 8$, кремнистые.

II — провинция углекислых вод молодой (N и Q) магматической деятельности (включает Закарпатье, Большой и Малый Кавказ, КМВ, Тянь-Шань, Южный Памир, Восточные Саяны, Забайкалье, Южное Приморье, Центральную Камчатку). В этой провинции выделяются шесть типов минеральных вод по их химическому составу: 1) HCO_3-Ca пресные воды (Дарасун, Шмаковка); 2) HCO_3-Na с M 5—5,8 г/л (Боржоми); 3) $SO_4-HCO_3-Mg-Ca$ с $M < 5$ г/л (Кисловодский Нарзан); 4) Si с M 2—7,5 г/л (Пятигорск, Железноводск); 5) $Cl-HCO_3(HCO_3-Cl)-Na$ с M 10—14 г/л (Ессентуки № 4, № 17); 6) $Cl-Na$ с M до 35—150 г/л и H_2SiO_3 до 100 мг/л (Закарпатье, Ереванский соленосный бассейн).

III — провинция азотных термальных вод молодых тектонических движений (включает Восточный Кавказ, Центральный Памир, Тянь-Шань, Алтай, Туву, Саяны, Прибайкалье, Южное Забайкалье, Зейско-Буреинский бассейн, Южное Приморье, Чукотку). В этой провинции выделяются два типа азотных терм:

1) N_2 термы с $M < 1$ г/л (даже $< 0,5$ г/л), распространенные в пределах крупных массивов гранитов, молодых тектонических зон и приуроченные к глубоким разломам, типичен натриевый состав вод, H_2SiO_3 достигает 140 мг/л, T 30—96 $^\circ C$ (Белокураха, Кульдур, Горячинск, Ходжа-Обигарм);

2) N_2 термы с M 35—40 г/л $Cl-Na-Ca$ типа, H_2SiO_3 100—300 мг/л, T 80—95 $^\circ C$ (Чукотка, Северо-Охотская обл.).

IV — провинция азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов. Эта провинция включает артезианские воды платформ, краевых прогибов и межгорных впадин. При наличии в осадочном чехле гипсов распространены HCO_3-SO_4 и SO_4 воды (реже SO_4-Cl и Cl), а при наличии галита — рассолы с M более 350—500 г/л $Cl-Na$ состава, обогащенные I, Br и содержащие H_2S , HS^- .

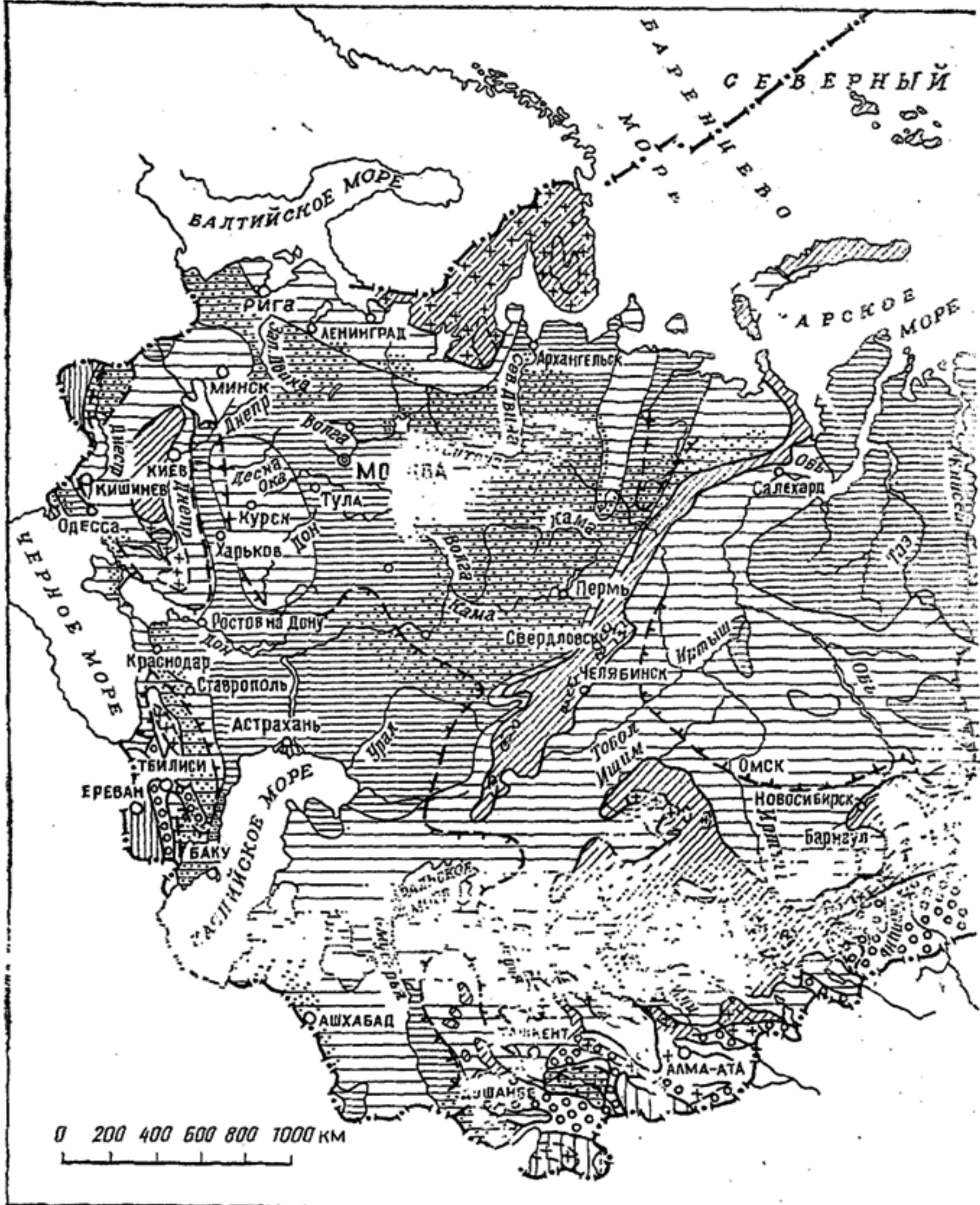
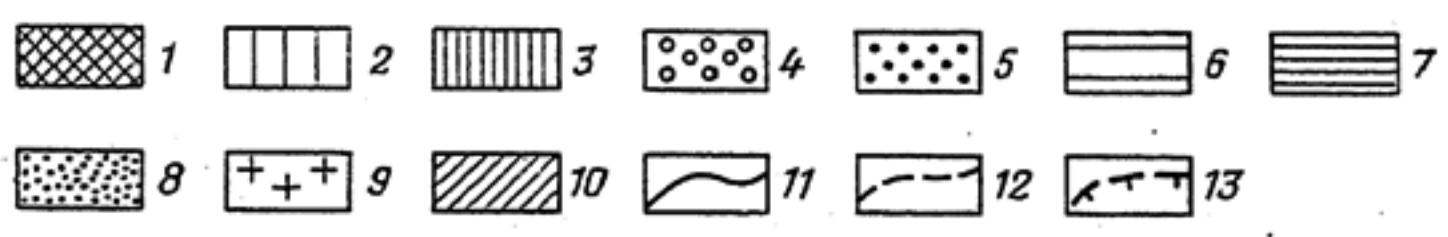
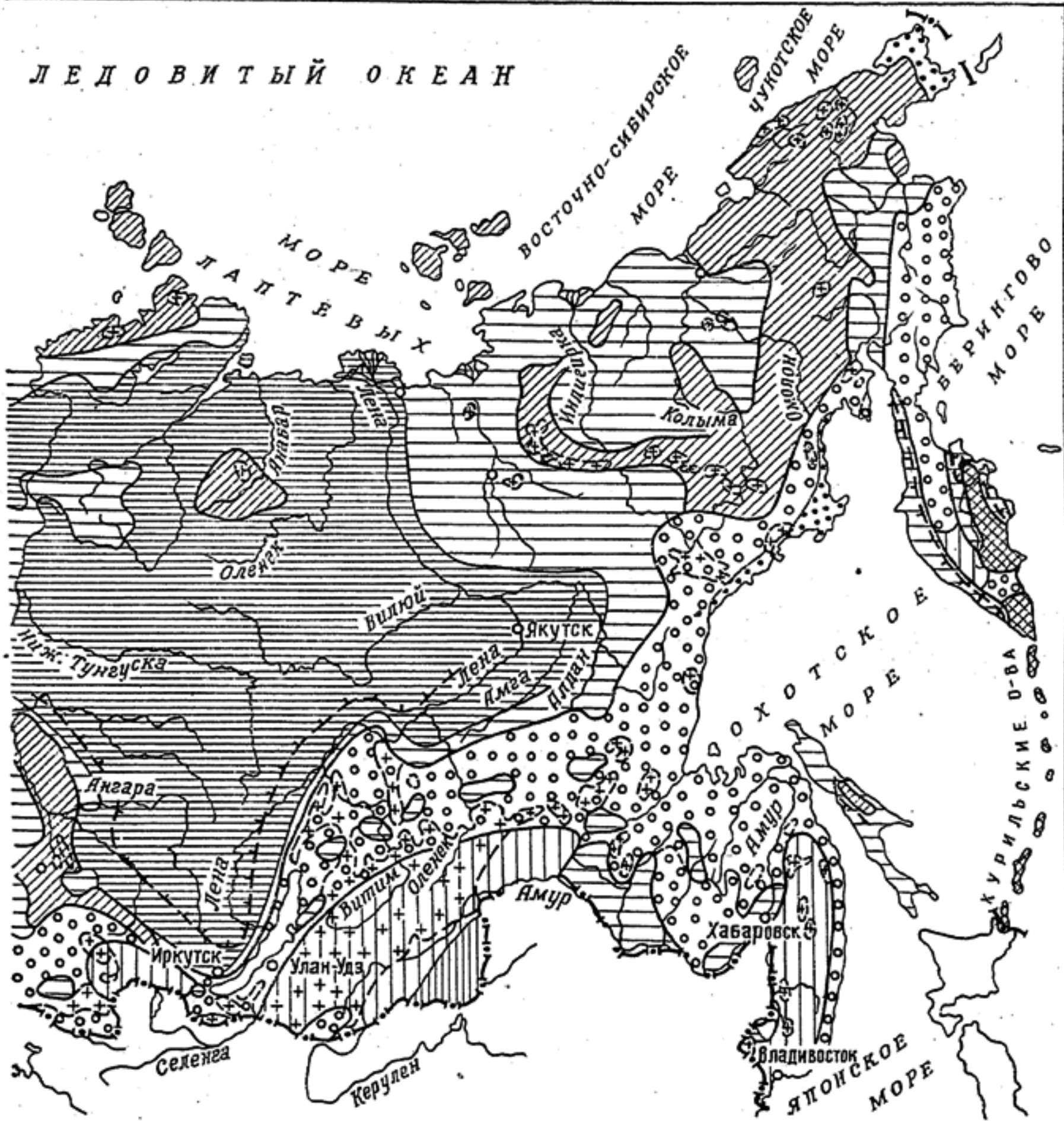


Рис. 11.2. Схематическая карта подземных минеральных вод СССР (составили В. В. Иванов, А. М. Овчинников, Л. А. Яроцкий):

1 — провинция (I) сероводородно-углекислых и азотно-углекислых терм областей современного вулканизма; 2—3 — провинция (II) углекислых вод областей молодой магматической деятельности: 2 — области распространения гидрокарбонатных и сульфатно-гидрокарбонатных, магниевых-кальциевых холодных вод с минерализацией до 3 г/л (типа нарзана и дарасуна), 3 — области распространения вод различного ионного состава, температуры и минерализации, в том числе с минерализацией более 3 г/л (типа боржоми, эссентуки, арзни, джержук и др.); 4—5 — провинция (III) азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений; 4 — области распространения терм различного ионного состава, преимущественно натриевых с минерализацией до 1 г/л, 5 — области распространения терм хлоридных натриевых и кальциево-натриевых с минерализацией

ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН



более 1 г/л; 6—8 — провинция (IV) азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и складчатых областей, 6 — области распространения вод различного состава с общей минерализацией менее 50 г/л, 7 — области распространения вод различного состава и минерализации, в том числе хлоридных натриевых и кальциево-натриевых рассолов с минерализацией более 50 г/л, 8 — области, в которых имеются сероводородные воды; 9 — провинция (V) холодных кислородно-азотных и азотных радоновых, слабо минерализованных вод коры выветривания кислых кристаллических пород; 10 — области, в которых минеральные воды (за исключением слабо минерализованных железистых) неизвестны; 11 — границы I, II, III и IV провинций; 12 — границы V провинции; 13 — предполагаемые границы распространения термальных вод в глубоких зонах артезианских бассейнов

V — провинция радоновых вод (включает районы Балтийского и Украинского щитов, Урала, Центрального Казахстана, Алтая, Забайкалья, Восточной Сибири и Дальнего Востока). Большинство известных месторождений радоновых вод относятся к складчатым областям и генетически связаны с площадями распространения кислых интрузий. Радоновые воды — кислородно-азотные, холодные, маломинерализованные, сложного химического состава. Имеются локальные участки развития радоновых вод в других провинциях — Белокуриха в III провинции азотных вод, Пятигорск — во II провинции углекислых вод.

Контрольные вопросы

1. Назовите ученых гидрогеологов, внесших большой вклад в учение о минеральных водах.
2. Сформулируйте понятие о минеральных водах. Назовите основные геохимические типы минеральных вод.
3. Что такое «Нафтуся»?
4. Как формируются минеральные углекислые воды? Чем объясняется разнообразие их химического состава (типы Боржоми, Ессентуки, Арзни и др.)?
5. Охарактеризуйте особенности формирования различных типов минеральных вод (Fe, As, CH₄, H₂S, Rn, N₂).
6. В чем принципиальное отличие состава вод вулканических областей от других типов термоминеральных вод?

Глава 12

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД

Промышленными называют природные воды (подземные и поверхностные), содержащие такие концентрации элементов, которые обеспечивают в конкретных гидрогеологических условиях на данном уровне развития технологии экономически целесообразную их добычу и переработку.

Понятие промышленные воды неотделимо от понятий «месторождение промышленных вод» и «кондиционные содержания». *Месторождение промышленных вод* — это ограниченная часть геологической структуры, в пределах которой рациональным в технико-экономическом отношении водозабором в течение расчетного срока эксплуатации можно полностью отработать заключенные внутри нее геологические запасы этих вод.

Кондиционные содержания элементов — это такие содержания элементов в подземных водах, которые в данных гидрогеологических ситуациях обеспечивают экономически рентабельную эксплуатацию месторождения промышленных вод. Важно знать, что не может быть постоянных и повсеместных кондиционных требований к промышленным водам. Эти требования изменяются в зависимости от гидрогеологических и геолого-экономиче-

ских условий района, химического состава и эксплуатационных запасов подземных вод, возможностей технологического извлечения из них отдельных компонентов или их различных сочетаний. При этом большое значение для определения кондиций на конкретные промышленные воды имеет степень комплексного использования этих вод.

Так, опыт показал, что при извлечении из вод только одного компонента минимальные концентрации брома должны составлять 250 мг/л; йода — 18 мг/л. При совместном извлечении этих компонентов их минимальные концентрации уменьшаются соответственно до 200 и 10 мг/л. В связи с этим кондиционные требования к промышленным водам могут быть разными для различных месторождений и районов и поэтому в настоящее время можно говорить только о порядке кондиционных содержаний редких элементов, которые могут сделать воды промышленными. В первом приближении нижний уровень концентраций редких элементов в водах, представляющих интерес как потенциально промышленные, видимо будет (в мг/л): для лития 10—20, для рубидия 3—5, для цезия 1, для стронция 300—500, для бора 200.

Но даже высокие концентрации элементов в подземных водах не являются решающим фактором, обеспечивающим их отнесение к промышленным. Такие концентрации могут лишь указывать на потенциальную возможность использования этих вод в качестве промышленных, непосредственное же отнесение подземных вод к промышленным производится по совокупности признаков, решающее значение среди которых имеют: эксплуатационные запасы подземных вод; технологические возможности как в отношении извлечения отдельных элементов из вод, так и их комплексного использования; условия эксплуатации водозаборов (глубина скважин и динамических уровней подземных вод) и сброса отработанных вод; факторы технико-экономического и общеэкономического порядка (пути сообщения и пр.). Опыт промышленного использования йодо-бромных вод показывает, что при глубине скважин 1—2 км и положении динамического уровня 300—800 м ниже поверхности дебит отдельных скважин должен быть 300—1000 м³/сут.

Важным моментом является также общесоюзная и мировая конъюнктуры в отношении потребности и экономики отдельных элементов, вероятные соотношения себестоимостей получения продуктов из твердого и водного сырья. Все эти условия определяют кондиционные требования к конкретным месторождениям промышленных вод и в итоге находят отражение в себестоимости продуктов, получаемых из промышленных вод.

12.1. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД

История использования подземных вод для промышленного извлечения полезных компонентов начинается с солеварения, которое производилось в России уже в 12—13 вв. В дальнейшем природные (в том числе подземные) воды становятся промышленным сырьем для получения все более ценных и редких компонентов. Эта тенденция продолжается и в настоящее время. Значимость природных вод как сырья для получения целого ряда компонентов в настоящее время стала особенно заметной. Так, еще совсем недавно 97% перспективных запасов лития капиталистических стран приходились на гранитные пегматиты. В настоящее время 55% мировых запасов лития сосредоточено в природных водах, а в США удельный вес природных вод в добыче лития уже достиг 85% (при 5—7% в недалеком прошлом). В природных водах сосредоточено также 40% мировых запасов рубидия и 35% запасов цезия. В будущем с развитием химической технологии подземные воды станут такими же источниками многих редких полезных компонентов как и их концентрации в твердой фазе земной коры. В настоящее время в СССР из подземных вод в промышленных масштабах извлекают только бром и йод. По данным на 1971 г., около 70% бромной продукции добывали из подземных вод, остальные 30% извлекали из рапы озер морского и континентального происхождения и отходов калийного производства. Йод добывают частично (29% продукции) из сбросных вод нефтяных промыслов и преимущественно (71%) из специально добываемых подземных вод. Между тем круг полезных компонентов, которые на основе современной технологии можно рентабельно извлекать из подземных вод, этими элементами далеко не ограничен. Так, в США основным поставщиком лития являются подземные рассолы так называемых сухих озер Серлз, Сильвер-Пик и Большого Соленого.

Рассолы оз. Серлз. Минерализация ~ 430 г/л, тип $\text{Cl}-\text{CO}_3(\text{SO}_4)-\text{Na}$, максимальные содержания компонентов: литий 81 мг/кг, калий 26 г/кг, бор 4 г/кг, йод 29 мг/кг, бром 860 мг/кг, вольфрам 55 мг/кг; запасы составляют: Li_2O 400 тыс. т, $\text{K}_2\text{O} > 18$ млн. т; B_2O_3 17,35—30 млн т, WO_3 75—80 тыс. т. Из рассолов производят соду, сульфат натрия, хлорид калия, бром, бромистый натрий, буру, борную кислоту, фосфорную кислоту, карбонат лития, фосфат лития. Производство лития (по Li_2CO_3) составляет 1100 т/год, буры — 256 тыс. т/год.

Рассолы оз. Сильвер-Пик. Минерализация 180 г/л, тип $\text{Cl}-\text{Na}$; содержание лития составляет ~ 400 мг/кг, запасы Li_2O — 7,4 млн т. Из рассолов производят карбонат лития (6—8 тыс. т/год Li_2CO_3) и целый ряд других компонентов.

Рассолы Большого Соленого озера. Минерализация 310 г/л, тип $\text{Cl-SO}_4\text{-Na-Mg}$; содержания компонентов: литий 42—66 мг/л; калий 4,55—7,7 г/л; запасы LiCl составляют 4 млн т. Из рассолов производят сульфаты калия и натрия, хлориды магния, натрия и лития.

В Италии основным источником бора являются парогидротермы Лардерелло (содержание H_3BO_3 0,3 г/кг в паре и ~100—20 000 мг/л в конденсированной и сконцентрированной воде), предварительно использованные на геотермальных станциях. Из парогидротерм извлекают буру, борную кислоту, аммиачные и карбонатные продукты. Производство 4400 т борной кислоты и 4—5 тыс. т буры.

В Израиле из рассолов Мертвого моря (минерализация 300—320 г/л, тип Cl-Mg-Na ; содержание лития 18 мг/л, рубидия 60 мг/л) извлекают хлористый калий, бромидные продукты и в ближайшее время намереваются извлекать хлористый литий (запасы LiCl в рассолах 17,5 млн т).

В Китае промышленные природные воды (особенно рассолы озер) используют для извлечения редких щелочных элементов и бора. В Японии для этой же цели используют парогидротермы.

Во многих странах пытаются извлекать уран из морских вод и особенно из вод карбонатных озер, где его содержания достигают десятков миллиграммов на литр. И, наконец, в ряде стран уже достаточно длительное время в незначительных количествах извлекают медь и сопутствующие ей рудные элементы из рудничных (СССР, Япония) и кислых термальных (Япония) вод.

Из этого краткого обзора следует, что в настоящее время в балансе промышленных (на редкие элементы) вод преобладают рассолы, сконцентрированные в бессточных впадинах. Но отдельные геохимические типы подземных вод не уступают им по концентрациям полезных компонентов. В самом деле, максимальные достоверные концентрации полезных компонентов в подземных водах в настоящее время достигают мг/л: Li 700, Rb 96 (как исключение 960), Cs 20, B >20 000, Sr 10 000, Br 10 000—17 000, I 1400. Поэтому подземные воды могут являться сырьевым источником не только брома и йода, но и других элементов, особенно редких. Вследствие широкого распространения подземных вод с высокими содержаниями редких элементов в геологических структурах, запасы этих элементов, сосредоточенные в водной фазе земной коры, чрезвычайно велики. Важным преимуществом подземных вод как сырьевого источника редких элементов является, вероятно, низкая себестоимость продукта, ибо: а) подземные воды являются комплексным сырьем; б) отдельные их геохимические типы обладают сравнительно высокой технологичностью; в) эксплуатация водных

месторождений редких элементов не требует дорогостоящих горных работ. В связи с этим в большинстве развитых стран (США, Италия, Израиль, Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.), имеющих подземные и поверхностные воды с высокими содержаниями редких элементов, постоянно и планомерно ведутся технологические исследования для разработки методов извлечения этих элементов из конкретных геохимических типов природных вод.

12.2. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ К НАКОПЛЕНИЮ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Неуклонное увеличение числа элементов, извлекаемых из природных вод; нельзя понимать как доказательство, что подземные воды могут быть промышленными по всем элементам периодической системы. Напротив, круг элементов, которые возможно извлекать из подземных вод, геохимически ограничен. Такие элементы должны обладать свойством накапливаться в подземных водах до таких концентраций, которые геохимически и технологически были бы конкурентоспособны с их концентрациями в твердом сырье. Первое условие определяется физико-химическими и геохимическими особенностями элементов, второе — уровнем технологических исследований.

Наибольшей способностью накапливаться в природных водах обладают катионо- и анионогенные элементы, имеющие крайние значения электроотрицательности и ионного потенциала ($600 < \Delta \theta > 1100$ кДж/моль; $2 < z/r_i > 9$). Накопление катионогенных элементов в подземных водах объясняется тем, что они образуют наиболее растворимые соединения с их главными анионами при этом обычно выдерживается ряд растворимости $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- (CO_3^{2-})$; а накопление анионогенных — тем, что они образуют наиболее растворимые соединения с их главными катионами (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Отсюда следует, что средой в которой наиболее вероятно накопление катионо- и анионогенных элементов, являются подземные воды, в анионном составе которых преобладают хлориды, а в катионном (в зависимости от конкретных физико-химических свойств элементов) — натрий, кальций, магний.

Способность конкретных элементов к накоплению в подземных водах может быть оценена с помощью коэффициента концентрации, который в соответствии с положениями В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, представляет отношение концентраций элемента в воде к их средним концентрациям в земной коре. Чем больше превышение концентраций элемента в подземных водах над его средними концентрациями в земной коре, тем больше гидрофильность элемента и тем большая вероятность его использования из промышленных вод.

Данные табл. 12.1 показывают следующий ряд уменьшения гидрофильности катионо- и анионогенных элементов, который при прочих равных условиях может иллюстрировать уменьшение геохимических перспектив их использования из подземных промышленных вод: анионогенные ($\text{Br} > \text{Cl} > \text{I} > \text{B} > \text{F} > \text{As, W, Mo, Ge}$); катионогенные ($\text{Sr} > \text{Li} > \text{Cs, Ca, Mg} > \text{K} > \text{Rb}$).

Значительные коррективы в этот ряд вносят конъюнктурные условия в отношении потребности элементов и их сырьевой базы, геолого-экономические условия, а также успехи химико-технологических исследований. Что же касается элементов-комплексообразователей, то их способность к накоплению в подземных водах минимальна. Коэффициенты концентрации подавляющего большинства этих элементов в подземных водах меньше единицы. Эти элементы являются минимальными мигрантами в подземных водах, основные массы и формы их заключены в твердой фазе земной коры и поэтому эта фаза всегда будет являться основным сырьем для их получения. Только в отдельных геохимических типах подземных вод некоторые из этих элементов способны концентрироваться до значительных содержаний. Таким геохимическим типом подземных вод являются кислые рудничные и термальные воды, содержащие высокие концентрации меди, цинка, урана. Именно эти воды в настоящее время пытаются использовать в ограниченных масштабах для получения названных элементов. Они в общем балансе сырьевых ресурсов этих элементов всегда будут иметь минимальную значимость.

12.3. ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДАХ

12.3.1. Литий, рубидий, цезий

Это типичные катионогенные элементы. Степень их катионогенности увеличивается в соответствии с уменьшением электрострицательности элементов (в кДж/моль):



Содержание щелочных элементов в океанической воде составляет, мг/л: Li 0,15—0,2; Na 10 354—10 500; K 380—387,5; Rb 0,12—0,2; Cs 0,0005, а величины Na/K 27; K/Rb 1900. В океане, по данным Т. Ф. Бойко, содержится Li 1,0%, Rb 0,17% и Cs 0,08% от того их количества, которое находится в выветривающихся средних изверженных породах. Остальная часть элементов в земной коре связывается глинистыми образованиями. В связи с этим распространение редких щелочных элементов в породах земной коры контролируется терригенной их частью.

Таблица 12.1. Способность химических элементов к концентрированию в природных водах

Элемент	Среднее содержание в породах земной коры, мг/кг	Содержание в океанической воде, мг/л	Максимальное содержание в подземных водах, мг/л	Подземная вода
				Породы земной коры

Катионогенные элементы

Li	32	0,2	700	21,9
Na	25 000	10 500	160 000	6,4
K	25 000	380	60 000	2,4
Rb	150	0,12	960	6,4
Cs	3,7	0,0005	25*	6,75
Mg	18 700	1350	110 000	5,9
Ca	29 600	400	205 000	6,9
Sr	340	8	10 000	29,4

Элементы-комплексообразователи

Al	80 500	0,01	13 000	0,16
Be	3,8	0,0000006	0,5	0,13
Ti	4500	0,001	20	0,004
Mn	1000	0,0002	2000	2,0
Fe	46 500	0,002	47 000**	1,01
Zn	83	0,005	50 000**	602
Cu	47	0,0005	46 500**	989,4
La	29	0,000003	1,0	0,034
Y	20	0,0000013	0,5	0,025
Nb	20	0,00001	0,5***	0,025
Sn	2,5	0,00001	0,50	0,2
Ta	2,5	0,000002	0,05***	0,02
U	2,5	0,0032	2000** 100****	800 40

Анионогенные элементы

B	12	4,6	23 000	1916
F	660	1,3	15 000***	22,7
Cl	170	19 000	400 000	2353,0
Br	2,1	65	17 500	8333
I	0,4	0,06	1400	3500
Ge	1,4	0,00005	0,2	0,14
As	1,7	0,004	905**	532,4
Mo	1,1	0,01	5****	4,55
W	1,3	0,0001	56****	43

* Углекислые воды, в том числе термальные.

** Кислые рудничные воды.

*** Щелочные рудничные воды апатитовых нефелиновых сиенитов, содержащих вилломит; остальное — высокоминерализованные воды артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин.

**** Воды содовых озер.

Диапазон изменения содержаний редких щелочных элементов в подземных водах очень велик, мг/л: Li < 0,001 — 700; Rb 0,001—960; Cs 0,001—20.

В земной коре имеется несколько геохимических типов подземных вод, содержащих максимальные концентрации редких щелочных элементов. Такими типами подземных вод являются: внутрисолевые и подсолевые рассолы галогенных формаций; рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин.

Все эти геохимические типы рассолов в своей генетической основе являются седиментационными рассолами, сформировавшимися в результате концентрирования морской воды, и последующей метаморфизации продуктов концентрирования во вмещающих породах.

Надсолевые хлоридно-натриевые рассолы галогенных формаций, формирующиеся в результате растворения пород, из всего набора щелочных элементов содержат только высокие концентрации натрия (при $M > 300$ г/л обычные содержания натрия в этих рассолах составляют > 100 г/л). Но даже при растворении пород калийных галогенных формаций содержания калия в этих рассолах не превышают 2—3 г/л, а содержания лития, рубидия и цезия минимальные. Детальные исследования геохимии надсолевых инфильтрационных рассолов самых различных геологических структур показали, что содержания лития в них не превышают 5 мг/л, рубидия 2,5 мг/л, цезия 0,5 мг/л. Такие содержания редких щелочных элементов в рассолах недостаточны для их использования в качестве промышленных.

Наиболее высокими концентрациями всех щелочных элементов характеризуются внутрисолевые рассолы галогенных формаций. Эти рассолы имеют Cl-Mg, Cl-Mg-Ca, Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na состав и максимальную (до 600 г/л и более) минерализацию. Содержания редких щелочных элементов во внутри- и подсолевых метаморфизованных рассолах структур, содержащих галогенные формации, всегда очень велики (табл. 12.2). Максимальные содержания лития в них приближаются к 700 мг/л, рубидия к 100 мг/л (но местами его содержания еще больше), цезия к 10 мг/л. При этом максимальное увеличение концентрации этих элементов наблюдается на стадии метаморфизации Cl-Na-Mg и Cl-Mg-Na рассолов в Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na рассолы. Формирование таких «кальциевых рассолов» в районах галогенных формаций всегда обеспечивает появление в них очень высоких концентраций редких щелочных элементов. Типичные примеры таких рассолов известны в Ангаро-Ленском, Припятском, Северо-Каспийском бассейнах, а также в цехштейне Северо-Европейского, Венского и Тюрингского бассейнов, в бассейне Парадокс (США). Содержания редких щелочных элементов во внутрисолевых рассолах возрастают с ростом их минерализации

Таблица 12.2. Химический состав подземных вод с высокими содержаниями

Компоненты	Надсолевые рассолы галогенных формаций		Внутри- и галогенных
	галитовых	калийных	бассейн Парадокс (США)*
Li ⁺	—	15,0	500
Rb ⁺	—	<1	700
Cs ⁺	—	<0,5	—
Na ⁺	119 370	131 818	140 484
K ⁺	290	2000	41 957
Mg ²⁺	190	850	47 789
Ca ²⁺	1360	1400	76 176
Sr ²⁺	—	60,0	1300
Cl ⁻	184 220	206 000	259 106
Br	114	109	6100
I	He обн.	He обн.	450
B	—	30	20 000
SO ₄ ²⁻	4100	5450	7400
HCO ₃ ⁻	38	134	1600
Na/K	411,6	65,9	3,3
K/Rb	—	—	59,9
K/Cs	—	—	—
Cl/Br	1616	1889,9	42,5
T, °C	—	11,5	до 100
Общая минерализация	310 680	347 587	439 000
pH	7,6	7,2	5—7
Формула химического состава	$M_{310} \frac{Cl98SO_4 1,6}{(Na+K)98,5}$	$M_{348} \frac{Cl98}{(Na+K)98}$	

* Данные приведены в миллиграммах на килограмм.

и концентрации в них калия, кальция, магния. Поэтому максимальные содержания редких щелочных элементов приурочены к наиболее метаморфизованным рассолам, обладающим максимальными содержаниями Ca (>100 г/л), K (>10 г/л) и минимальными (<1—10) значениями Na/K. Важной особенностью наиболее минерализованных внутрисолевых рассолов являются низкие величины K/Rb и Li/Rb (K/Rb уменьшается до $n \cdot 100$, а Li/Rb — до <1).

В рассолах артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин альпийской зоны складчатости обнаружены содержания, мг/л: Li 80—210, Rb 10—50, Cs 1—4. Воды с такими содержаниями редких щелочных элементов формируются преимущественно в терригенных песчано-глинистых породах. Эти воды обычно имеют Cl-HCO₃-Na, Cl-Na, Cl-Na-Ca состав, а их минерализация изменяется в пределах от 50 до 340 г/л. Внутри

подсолевые рассолы формаций		Углекислые и термальные воды*		
Южный Гарц (цехштейн) Р	Стассфурт (цехштейн) Р	Солтон-Си (США)	Эль-Татио (Чили)	Арма (Япония)
340	100	320	45	55,8
22	73	100	0,6	3,5
—	—	20	17,3	2,5
14 220	24 390	54 000	4890	20 533
27 370	54 550	23 800	840	4664
80 480	93 110	100	0,08	40,1
540	1270	40 000	211	—
9,7	10	—	—	2,1
127 290	338 020	184 000	8870	43 790
4890	3280	700	—	54,8
6,5	<1	—	—	0,9
1470	27	525	203	586
5580	30 970	10	290	He обн.
—	—	—	—	595
0,52	0,45	2,27	5,8	4,4
1244	747	238	1400	1332,6
—	—	1190	48,5	1865,6
26,0	103,0	26,29	—	799,1
—	—	340	150—260	94
406 480	542 310	332 000	15 100	76 100
—	—	5,5	7,15	5,8
				Cl 99
				$M_{76,1} \frac{Cl 99}{(Na+K) 73}$

поясов краевых прогибов и межгорных впадин альпийской системы максимальные содержания рубидия, цезия приурочены к подземным водам структур, имеющих максимальные значения геотермического градиента и вследствие этого повышенные содержания CO_2 в газовом составе и HCO_3^- в общем химическом составе. Классическим примером таких структур является Восточно-Предкавказский артезианский бассейн.

Существует два основных источника поступления щелочных элементов в подземные воды — морские воды и породы земной коры.

Вследствие значительной растворимости соединений щелочных элементов с анионами подземных вод (при $20^\circ C$ растворимость в воде составляет, г/кг; NaCl 359; KCl 344, LiCl 832, RbCl 911, CsCl 1865), при испарительном концентрировании морской воды щелочные элементы длительное время сохраня-

ются в растворе. Натрий осаждается на галитовой стадии сгущения (M 270—320 г/кг), калий — на сильвинитовой и карналлитовой стадиях ($M > 320$ г/кг), рубидий и цезий соосаждаются с калийными солями, особенно с карналлитом, литий способен концентрироваться в рассолах до эвтоники.

В результате специальных экспериментальных исследований по испарительному концентрированию морской воды (такие эксперименты выполнены И. К. Жеребцовой, Н. Н. Волковой, Т. В. Галаховской) было установлено, что максимальные концентрации редких щелочных элементов в конечных продуктах испарительного концентрирования морской воды не превышают, мг/л: Li 30, Rb 10, Cs 1. В реальных же хлоридных метаморфизованных Cl-Na-Ca, Cl-Ca-Na и особенно Cl-Ca метаморфизованных рассолах содержания редких щелочных элементов гораздо большие.

Отсюда при решении вопроса о происхождении высоких концентраций редких щелочных элементов в подземных водах возможны следующие альтернативы: если источником этих элементов являлись морские воды, то необходимо допустить, что эти воды имели большие исходные концентрации редких щелочных элементов; если же этого не было, то причиной дополнительно высоких концентраций редких щелочных элементов является массоперенос «порода — вода» (растворение, выщелачивание, ионный обмен).

В свете современных представлений о формировании седиментационных рассолов считают, что образование в них высоких концентраций редких щелочных элементов — это результат геохимических взаимодействий первичных Cl-Na-Mg и Cl-Mg-Na рассолов с вмещающими породами, в результате которых происходит метаморфизация этих рассолов в Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na геохимические типы. В связи со значительной геохимической ролью вмещающих пород в формировании рассолов с высокими содержаниями редких щелочных элементов, существует тяготе-ние таких рассолов к металлогеническим провинциям, специализированным на редкие щелочные элементы, породы которых обогащены этими элементами. Достаточно часто в областях питания гидрогеологических структур, содержащих такие рассолы, имеются пегматитовые месторождения лития, рубидия и цезия. Все эти положения подтверждены экспериментальными исследованиями взаимодействий хлоридных рассолов с различными породами, в том числе и экспериментальными исследованиями при высоких температурах и давлениях.

Мы рассмотрели геохимию редких щелочных элементов в рассольных подземных водах таких геологических структур, запасы которых могут удовлетворить требованиям их использования в промышленных целях. Но важно знать, что существуют и другие генетические и геохимические типы подземных вод с

высокими содержаниями редких щелочных элементов. Это прежде всего углекислые (особенно термальные) воды горно-складчатых геосинклинальных областей. Концентрации лития, рубидия и цезия в них могут быть весьма значительны (см. табл. 12.2). Происхождение высоких концентраций редких щелочных элементов в таких углекислых водах связано с взаимодействиями в системе «вода — порода» в условиях высоких значений тепловых потоков. В СССР такие углекислые воды с высокими содержаниями редких щелочных элементов особенно распространены в пределах структур Кавказа, за рубежом — в пределах западных штатов США, Японии.

12.3.2. Бром

Бром — типичный анионогенный элемент, характеризующийся очень высокой растворимостью его соединений с основными катионами химического состава подземных вод (см. табл. 6.1).

Основным концентратом брома в земной коре являются высокоминерализованные подземные воды и хлоридные соли галогенных формаций; при этом основные запасы богатых бромом рассолов связаны с древними солеродными бассейнами, сохранившими свои маточные рассолы. Поэтому геохимическая история накопления брома в подземных рассолах тесно связана с таковой морских и океанических вод и процессами галогенеза. Среднее содержание брома в океанической воде составляет приблизительно 65 мг/л при величине Cl/Br , равной 293—300. В зависимости от геологической истории морских бассейнов содержания брома в их водах могут изменяться. Минимальные содержания брома установлены в водах морских бассейнов, потерявших связь с океаном, в формировании которых существенное значение имеет континентальный сток (Каспийское, Аральское моря). В них водах содержание брома уменьшается до 2 мг/л, а величина Cl/Br возрастает до 2000.

Бром связывается элементами-комплексообразователями (Zn, Cu и др.) в комплексные соединения только в маломинерализованных (<1—5 г/л) водах, в которых концентрации элементов-комплексообразователей соизмеримы с концентрациями брома, а величина $a_{Me^{n+}}/a_{Br^-}$ — больше единицы. В минерализованных водах величина этого отношения становится намного меньше единицы, в них нет таких концентраций элементов-комплексообразователей, которые могли бы связать бром в комплексные соединения, и поэтому основным состоянием брома в таких водах является Br^- . Соединения брома с катионами природных вод хорошо растворимы, поэтому при испарительном концентрировании морских вод бром не образует собственных минералов, он накапливается в этих водах лишь частично изоморфно соосаждается с хлоридами, поскольку $r_{Cl^-} = 1,81 \cdot 10^{-8}$ см, $r_{Br^-} = 1,96 \cdot 10^{-8}$ см.

Br, мг/л

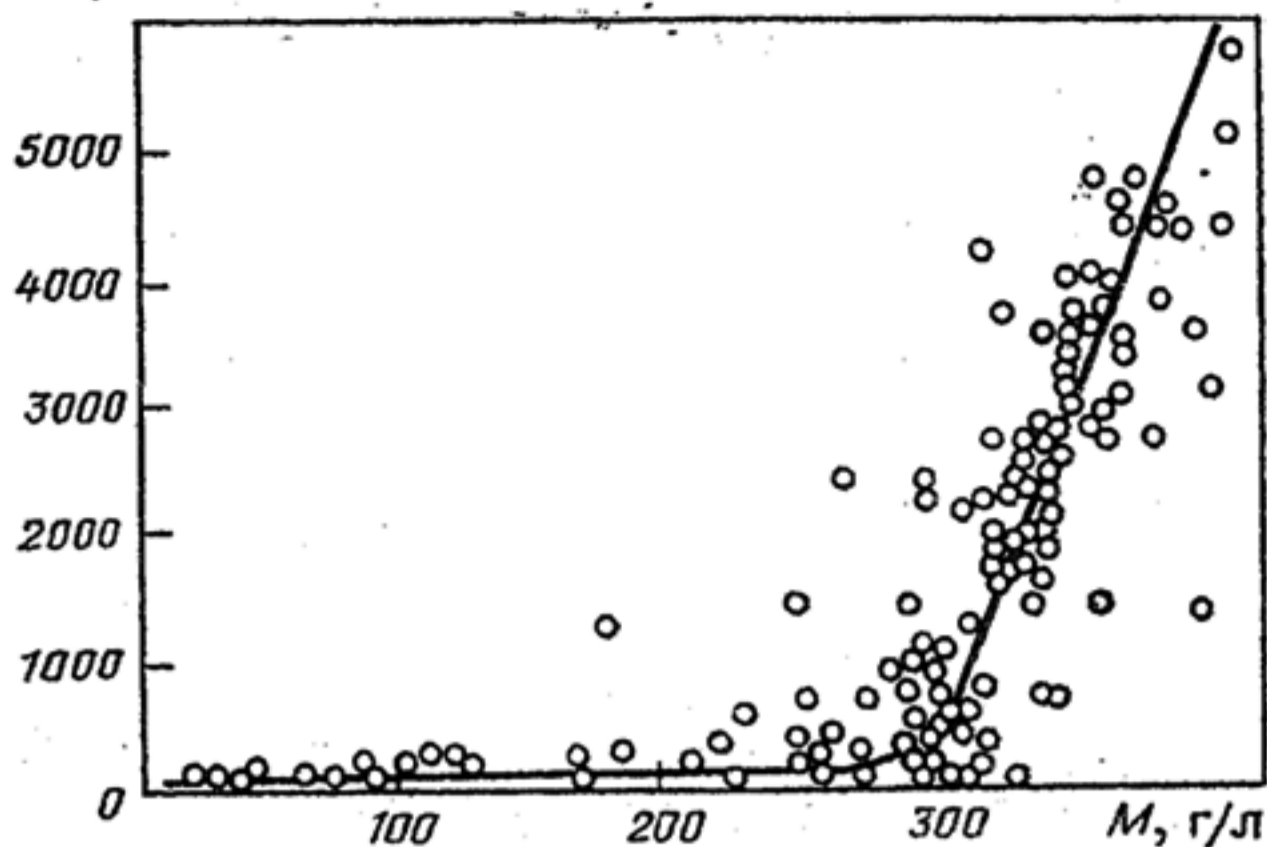


Рис. 12.1. Зависимость содержаний брома от минерализации рассолов Припятской впадины (по А. В. Кудельскому и др.)

Принципиальные закономерности поведения брома при испарительном концентрировании морских вод и галогенезе изучены М. Г. Валяшко с сотрудниками. По данным этих исследователей, накопление брома при концентрировании морских вод идет таким образом, что коэффициент распределения в равновесной системе «соль — вода» $D = C_T / C_{ж}$ (где C_T — процентное содержание брома в твердой фазе, а $C_{ж}$ — в жидкой фазе) всегда меньше единицы. Это означает, что бром в указанной системе распределяется таким образом, что в твердую фазу его осаждается постоянно меньше, чем остается в растворе. Поэтому, несмотря на соосаждение с хлоридами, содержания брома в растворах при концентрировании увеличиваются. Следовательно, содержания брома в природных водах являются функцией их минерализации (рис. 12.1).

Интенсивность накопления брома при испарении морской воды последовательно возрастает после начала кристаллизации галита NaCl , эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и достигает максимума (6000—8500 мг/л) при достижении эвтонической стадии — т. е. при начале садки бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вследствие изоморфного соосаждения брома с хлоридами все хлориды, образующиеся при концентрировании морской воды, содержат бром. При этом концентрация брома в любом хлориде определяется содержанием этого элемента в растворе, из которого происходит его кристаллизация. Поэтому в хлоридах, образовавшихся при сгущении морской воды, содержания брома возрастают в ряду: галит < сильвин < карналлит < бишофит (табл. 12.3). Коэффициент распределения брома в системе «соль — вода», по данным М. Г. Валяшко равен: для

Таблица 12.3. Среднее содержание брома в солях, образовавшихся при концентрировании морской воды, %

Стадии кристаллизации	Галит	Сильвин	Карналлит	Бишофит
Галитовая	0,005—0,025	—	—	—
Сильвинитовая	0,025—0,037	0,13—0,20	—	—
Карналлитовая	0,037—0,067	0,20—0,30	0,20—0,36	—
Бишофитовая	0,067—0,140	—	0,36—0,77	0,36—0,78

галита 0,037, для сильвина 0,200, для карналлита 0,320, для бишофита 0,42.

Разные физико-химические свойства брома и хлора определяют их разделение в процессах концентрирования морской воды, процессах галогенеза, а также в постседиментационных процессах. До кристаллизации галита рассолы сохраняют бром-хлорное отношение, характерное для морской воды (3,3). Начиная с галитовой стадии кристаллизации, вследствие осаждения хлора величина $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ резко возрастает (рис. 12.2), и при дальнейшем концентрировании рассола достигает 40. Так, величина $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ в рассолах Мертвого моря достигает 30 (содержания брома 1,4—5,9 г/л, минерализация 276—310 г/л), в межкристалльных рассолах Кара-Богаз-Гола оно равно 8 (содержания брома 1,4 г/л). В связи с возрастанием бром-хлорных отношений хлориды, образующиеся на более поздних стадиях кристаллизации, имеют более высокие значения этих отношений по сравнению с хлоридами ранних стадий (от 0, *n* в галите до 22,0 в бишофите).

Диапазон содержания брома в подземных водах очень велик — от 0,00 *n* мг/л в маломинерализованных грунтовых водах до 10 000 мг/л и более в высокоминерализованных (>550 г/л) внутрисолевых рассолах галогенных формаций.

Маломинерализованные воды верхних горизонтов земной коры обладают значительным дефицитом брома, его содержание в этих водах в *n*—*n*·10 раз меньше кларковых. Величина $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ в этих водах снижается до единицы (Cl / Br до 1000). Во внутрисолевых рассолах галогенных формаций содержания брома в *n*·1000 раз превышают его средние содержания в земной коре, при этом бром-хлорное отношение в них возрастает до 60 (Cl / Br до 20 и меньше). Такие рассолы с максимальными содержаниями брома известны в Ангаро-Ленском (содержания брома 8,81—10,7 г/л), Волго-Уральском (17,4 г/л), Припятском (6,3 г/л) и Бухаро-Каршинском (1,7 г/л) бассейнах. За рубежом классические типы таких рассолов известны в формации Парадокс США (6,1 г/л), в цехштейне Западной Европы (5,5 г/л). Все рассолы с максимальными содержаниями брома

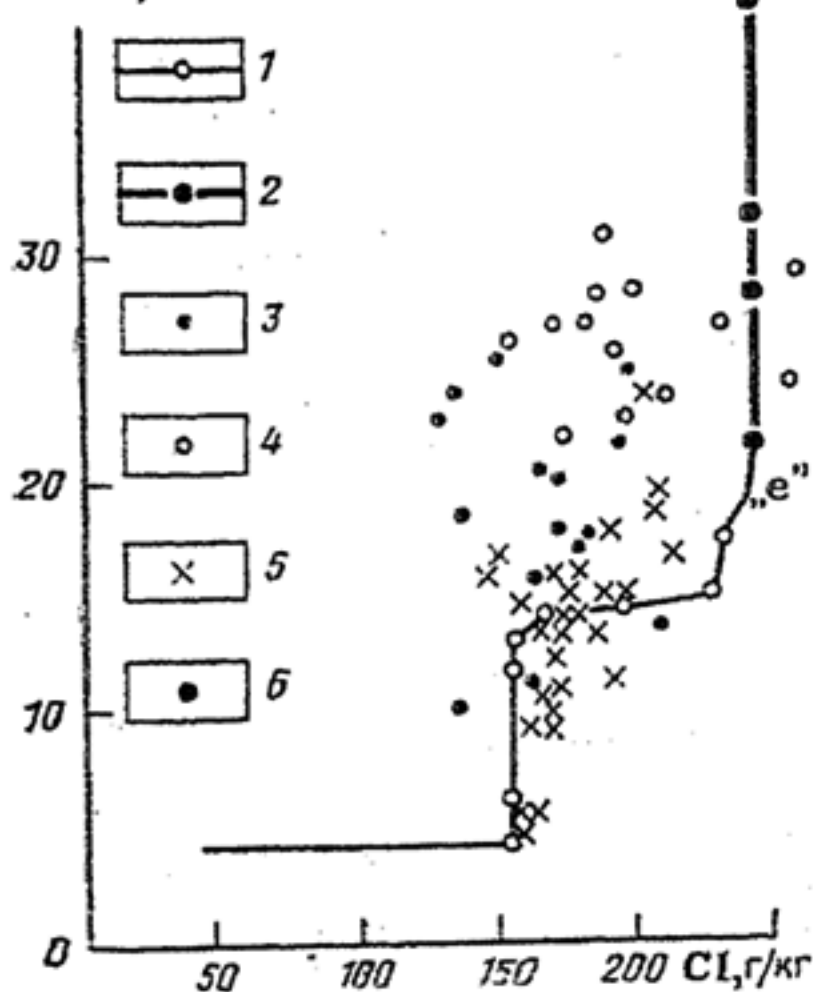
$Br \cdot 10^3 / Cl$ 

Рис. 12.2. Изменение бром-хлорного отношения в процессе испарительного концентрирования морской воды (по М. Г. Валяшко):

1 — в процессе солнечного испарения рапы Сакского озера; 2 — в процессе изотермического испарения эвтонического раствора Сакского озера; 3 — фигуративные точки рассолов нижнекембрийских отложений Ангаро-Ленского бассейна; 4 — представительные пробы этих рассолов; 5 — фигуративные точки рассолов девонских отложений Припятской впадины; 6 — пробы, отобранные в процессе испарения эвтонического рассола; «e» — начало эвтонической стадии концентрирования

имеют Cl-Mg, Cl-Mg-Ca, Cl-Ca-Na состав (табл. 12.4). Первичной основой таких рассолов является морская вода, испытавшая испарительное концентрирование. Возрастание концентраций брома и бром-хлорных отношений в таких рассолах в целом соответствует динамике их изменений, полученной при экспериментальном концентрировании морских вод, проведенных в 60-х годах М. Г. Валяшко, А. И. Поливановой и И. К. Жеребцовой. Максимум увеличения содержания брома в рассолах происходит при минерализации $>270-320$ г/л, соответствующей началу кристаллизации галита и изменению геохимических типов подземных вод от Cl-Na-Mg к Cl-Mg-Na и Cl-Ca-Na (см. рис. 12.1).

Вместе с тем содержания брома во внутри- и подсолевых рассолах не всегда соответствуют тем его содержаниям, которые были получены при экспериментальном концентрировании морских вод на тех же стадиях сгущения. Так, максимальные содержания брома, известные в концентрированных Cl-Mg, Cl-Mg-Na, Cl-Mg-Ca, Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na подземных рассолах (до 15 г/л и более) могут превышать его содержания, полученные экспериментально при сгущении морских вод. Это связано с постседиментационным преобразованием солей (диагенетические процессы, перекристаллизация и т. д.), в результате которых соли очищаются от изоморфных примесей, а рассолы получают дополнительные (избыточные для данной стадии сгущения) массы брома. Дополнительным источником брома для седиментогенных рассолов являются также органические вещества морского происхождения, концентрирующие в процессе седиментогенеза бром и отдающие его на диа- и катагенетической стадиях своих геохимических преобразований. В то же

Таблица 12.4. Химический состав внутри- и подсолевых рассолов с высокими содержаниями брома, мг/л

Компоненты	Припятский бассейн D	Северо-Прикаспийский бассейн P ₁	Ангаро-Ленский бассейн E ₁	Якутский бассейн E ₁	Северо-Американская платформа S, скв. Бей-Сити
NH ₄ ⁺	—	—	1238	—	—
Na ⁺	15 898	1966	4710	24 710	21
K ⁺	7229	552	15 770	3890	21 362
Mg ²⁺	21 803	119 000	15 080	9780	7200
Ca ²⁺	95 139	2400	154 600	97 720	206 300
Sr ²⁺	—	—	4070	—	—
Cl ⁻	261 966	305 975	333 340	240 700	403 200
Br ⁻	6407	8500	8810	4610	3500
I ⁻	91,2	25	—	—	—
SO ₄ ²⁻	84,0	He обн.	—	11	—
HCO ₃ ⁻	137,0	1305	1280	500	1268
Cl/Br	40,9	36,0	37,8	52,2	115,2
Общая минерализация	410 700	429 500	534 680	382 000	642 800
pH	—	3,8	4,5	6,9	3,95
Формула химического состава		M _{429,5} Cl ₁₉₉ Mg ₉₈	M ₅₃₅ Ca ₈₁ Mg ₁₃	M ₃₈₂ Ca ₇₁ Mg ₁₂ (Na+K) ₁₇	M ₆₄₂ Ca ₉₀ Mg ₅ K ₅

время в крепких рассолах (>500 г/л) известны содержания брома меньше тех, которые получены в экспериментальных рассолах на данной стадии сгущения.

В отличие от рассолов, формировавшихся в результате концентрирования морских вод, Cl-Na рассолы, образующиеся при растворении каменных солей, содержат небольшие количества брома (0,0 л г/л) и имеют минимальные бром-хлорные отношения ($Bг \cdot 10^3 / Cl < 1$, $Cl / Bг > 1000$). Это соответствует минимальным содержаниям брома в галите $< 0,1\%$ и величине $B / 10^3 \cdot Cl$ в них $< 0,1-n$. При растворении калийных солей, имеющих большие концентрации брома (см. табл. 12.3) и высокие значения бром-хлорных отношений, формируются Cl-Na рассолы с более высокими содержаниями брома (но < 1 г/л), а также повышенными (до 5) бром-хлорными отношениями. Для таких рассолов характерны высокие (> 10) величины $K / Bг$, значительно большие, чем в рассолах концентрирования (< 5).

Все другие геохимические типы подземных вод, имеющие низкую минерализацию, характеризуются меньшими содержаниями брома. Граница минерализации 270—320 г/л, соответствующая началу кристаллизации галита, является тем пределом, ниже которого содержания брома резко снижаются. Поэтому подземные воды, имеющие минерализацию менее 270 г/л обычно содержат менее 1 г/л брома.

12.3.3. Йод

Йод — анионогенный элемент с ярко выраженными биофильными свойствами. Соединения йода с главными катионами химического состава подземных вод, также как и соединения брома, хорошо растворимы, поэтому йод может концентрироваться в подземных водах до очень высоких содержаний.

Максимальные (1400 мг/л) содержания йода известны в подземных водах США. В нашей стране они отмечены в количестве 773 мг/л в рассолах триас-юрских отложений Устюрта и 470 мг/л — в соленых водах меловых и миоценовых отложений Копетдага (табл. 12.5). Кондиции на йод в промышленных водах составляют более 10 мг/л.

Подземные воды с высокими содержаниями йода могут быть приурочены к различным геологическим структурам, но чаще они формируются в краевых прогибах и межгорных впадинах с высокими значениями тепловых потоков. Эти воды имеют различную минерализацию и не обязательно самую высокую. Так, известные йодные воды бассейна Канто в Японии (содержания йода до 150 мг/л) имеют минерализацию 20—22 г/л. Но в то же время высокие содержания йода известны и в наиболее метаморфизованных рассолах Cl-Ca-Na типа с минерализацией более 400 г/л. Такие рассолы формируются, например, в девонских галогенных формациях Припятской впадины. Соответст-

Таблица 12.5. Химический состав подземных вод с высоким содержанием йода, мг/л (по А. В. Кудельскому)

Компоненты	Южный Канто, Мобара (Япония) N ₂	Западный Копетдаг (пл. Куйляр) K ₂	Восточная Туркмения (пл. Шарайлы) J
Na ⁺ + K ⁺	—	9722	31 073
Ca ²⁺	200	471	106 316
Mg ²⁺	510	249	15 280
NH ₄ ⁺	278	1,7	—
HCO ₃ ⁻	1226	354	732
Cl ⁻	19 330	16 347	269 800
SO ₄ ²⁻	—	—	—
I ⁻	142,6	470	100
Br ⁻	156	98	460
pH	7,8	6,7	—
Минерализация, г/л	21,8	27,4	417
	M _{21,8} $\frac{Mg62NH_423Ca15}{Cl97HCO_33}$	M _{27,4} $\frac{Na89Ca6Mg5}{Cl98HCO_3111}$	M ₄₁₇ $\frac{Ca67Na17Mg16}{Cl99,5HCO_30,5}$

Продолжение табл. 12.5

Компоненты	Устюрт (пл. Агын) T—J	Анадарко (США) C ₂₋₃	Припятская впадина (пл. Речица) D ₂
Na ⁺ + K ⁺	25 233	—	31 669
Ca ²⁺	12 520	—	98 846
Mg ²⁺	970	—	6070
NH ₄ ⁺	—	—	0,5
HCO ₃ ⁻	85	—	171
Cl ⁻	62 490	98 000	239 680
SO ₄ ²⁻	956	—	115
I ⁻	773	1400	170
Br ⁻	170	470	4545
pH	5,2	—	5,4
Минерализация, г/л	111,3	165 (?)	376
	M ₁₁₁ $\frac{Na60Ca35Mg5}{Cl9911}$	—	M ₃₇₆ $\frac{Ca73Na20Mg7}{Cl98,5Br1HCO_30,5}$

Компо- ненты	Припятская впадина (пл. Сев. Доманосичи) D ₂	Днепровско-Донецкая впадина (Зачешиловская площадь) D
Na ⁺ +K ⁺	49 821	61 592
Ca ²⁺	94 541	35 384
Mg ²⁺	8681	1420
NH ₄ ⁺	—	—
HCO ₃ ⁻	122	98
Cl ⁻	263 235	161 506
SO ₄ ²⁻	86	198
I ⁻	223	146
Br ⁻	5117	362
pH	4,8	—
Минера- лизация, г/л	422	260
	$M_{422} \frac{Ca62Na28Mg10}{Cl99Br1}$	$M_{260} \frac{Na59Ca39Mg2}{Cl100}$

венно разнообразен и химический состав подземных вод с высокими содержаниями йода. Это не только Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na метаморфизованные рассолы, но и относительно мало минерализованные (M менее 35 г/л) Cl-Na воды с высокими содержаниями HCO₃⁻ и щелочной реакцией. Такие воды с высокими содержаниями йода широко распространены в нефтегазоносных структурах альпийской зоны складчатости.

Формы йода в подземных водах разнообразны: молекулярная I₂, ионная в виде йодида I⁻ и йодата IO₃⁻ и комплексная с органическим веществом I...C. Молекулярная и ионная формы нахождения йода в воде зависят от pH: I₂ ⇌ I⁻ + IO₃⁻.

кислая щелочная среда
среда

Каковы же причины увеличения содержаний йода в подземных водах?

Из разнообразия геохимических свойств подземных вод, содержащих высокие концентрации йода, следует, что его высокие концентрации определяются скорее не условиями формирования определенных геохимических типов подземных вод (как это, например, характерно для брома), а общими геохимическими условиями формирования этих вод. Действительно, механизм накопления йода при испарительном концентрировании морской воды (как, например, для брома) не может быть использован. Во-первых, те содержания йода, которые можно получить при испарительном концентрировании морской воды, не соответствуют высоким концентрациям, имеющимся в подземных водах (максимальные концентрации йода, полученные при испари-

тельном концентрировании морской воды не превышают 5 мг/л при минерализации вод более 300 г/л); во-вторых, в процессе испарительного концентрирования морской воды I^- и IO_3^- окисляются кислородом воздуха до I_2 , который улетучивается*. Кроме того, частично он адсорбируется солевыми осадками и гидроксидами металлов, выпадающими из растворов при их концентрировании. Например, в рассоле Кара-Богаз-Гола, где происходит испарение морской воды в открытом водоеме содержание йода не превышает нескольких миллиграммов на литр, а в рассолах, полученных из вод Черного моря — всего 5,3 мг/л.

Йод не может накапливаться в результате ювенильных эндогенных процессов, так как он практически отсутствует в водах вулканических областей. Вся вулканическая деятельность Земли дает всего 1,2 тыс. т. йода в год.

Иловые воды, нефтяные залежи также не могут являться источниками высоких содержаний этого элемента в подземных йодных водах. Ими могут быть лишь осадочные породы (в основном, глинистые), обогащенные органическим веществом, так как по А. П. Виноградову, количество йода накапливающегося в морских илах пропорционально содержанию органического вещества и количеству мелкой фракции ($<0,01$ мм) ила.

Каким же путем йод из органо-минерального комплекса пород переходит в подземный водный раствор? Этот вопрос окончательно еще не решен. Так, например, А. В. Кудельский связывает мобилизацию йода с суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями. Однако значение этого процесса (жесткого термолиза) нельзя преувеличивать по следующим соображениям. Известно, что при воздействии на породу температур от 20 до 220°C из нее уже уходит не менее 75% первоначального йода. Этот вывод подтверждается и экспериментальными данными. Так, Н. А. Кузнецова выполнила опыты на модели пласта в условиях, близких к пластовым (t до 150°C, P до 25 МПа), показавшие, что температуры до 150°C являются достаточными для почти полного (93%) перехода поглощенного йода из пород в фильтрующуюся воду. В. К. Кирюхин показал, что из образцов неогеновых пород Южного Сахалина при их нагревании до 100°C в течение 72 ч в водный раствор переходит 100% содержащегося в породе йода. Экспериментальные данные подтверждаются и фактическими результатами распределения йода в подземных водах: в бассейнах с высокими (более 100°C) температурами на фундаменте наблюдается уменьшение содержания йода с глубиной, а в бассейнах, где температура на фундаменте не превышает 100°C, содержание его с глубиной увеличивается.

* Известно, что таким путем ежегодно из морских вод улетучивается и рассеивается 500 тыс. т йода.

Таким образом, признавая ведущую роль термоллиза в освобождении йода из пород, следует считать оптимальными и достаточными температуры до 100—150 °С. Следует также учитывать различные формы йода, освободившегося из органоминерального комплекса пород при разных температурах. Есть основание предполагать, что при температурах 100—150 °С преобладают органические формы выхода йода из пород, а при более высоких температурах — минеральные.

Таким образом, принципиальная схема формирования йодных подземных вод может быть представлена в следующем виде:

а) *сингенетическая стадия*, на которой происходит концентрирование йода из морской воды растительными и животными организмами и сорбция его глинистыми частицами ила (лучше всего монтмориллонитового типа);

б) *эпигенетическая стадия*, на которой происходит переход йода из породы в подземные воды; активизации этого процесса способствуют наличие в водах органических веществ (типа фульвокислот), повышенные температуры и др.

Мы рассмотрели причины и условия формирования наиболее высоких концентраций редких щелочных элементов, брома и йода в подземных водах. Но технология извлечения этих и других химических элементов из воды в настоящее время уже такова, что экономически выгодно извлекать эти элементы из подземных вод при гораздо меньших концентрациях. Выше отмечалось, что при комплексном использовании рассолов минимальные кондиционные концентрации брома снижаются до 200 мг/л, а йода — до 10 мг/л. Очевидно, что в дальнейшем при развитии технологии извлечения химических элементов из подземных вод кондиционные содержания элементов будут снижаться еще больше.

12.4. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОВИНЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Распространение подземных вод с высокими содержаниями различных химических элементов в земной коре зонально, оно подчинено общей гидрогеохимической зональности геологических структур. В связи с этим выделяют *гидрогеохимические провинции* потенциально промышленных вод. Такими провинциями называют территории (структуры) земной коры, объединенные общностью геолого-исторического, геохимического и гидрогеологического развития, подземные воды которых имеют регионально повышенные содержания элементов и значительную вероятность встречаемости высоких (удовлетворяющих кондициям) концентраций (рис. 12.3).

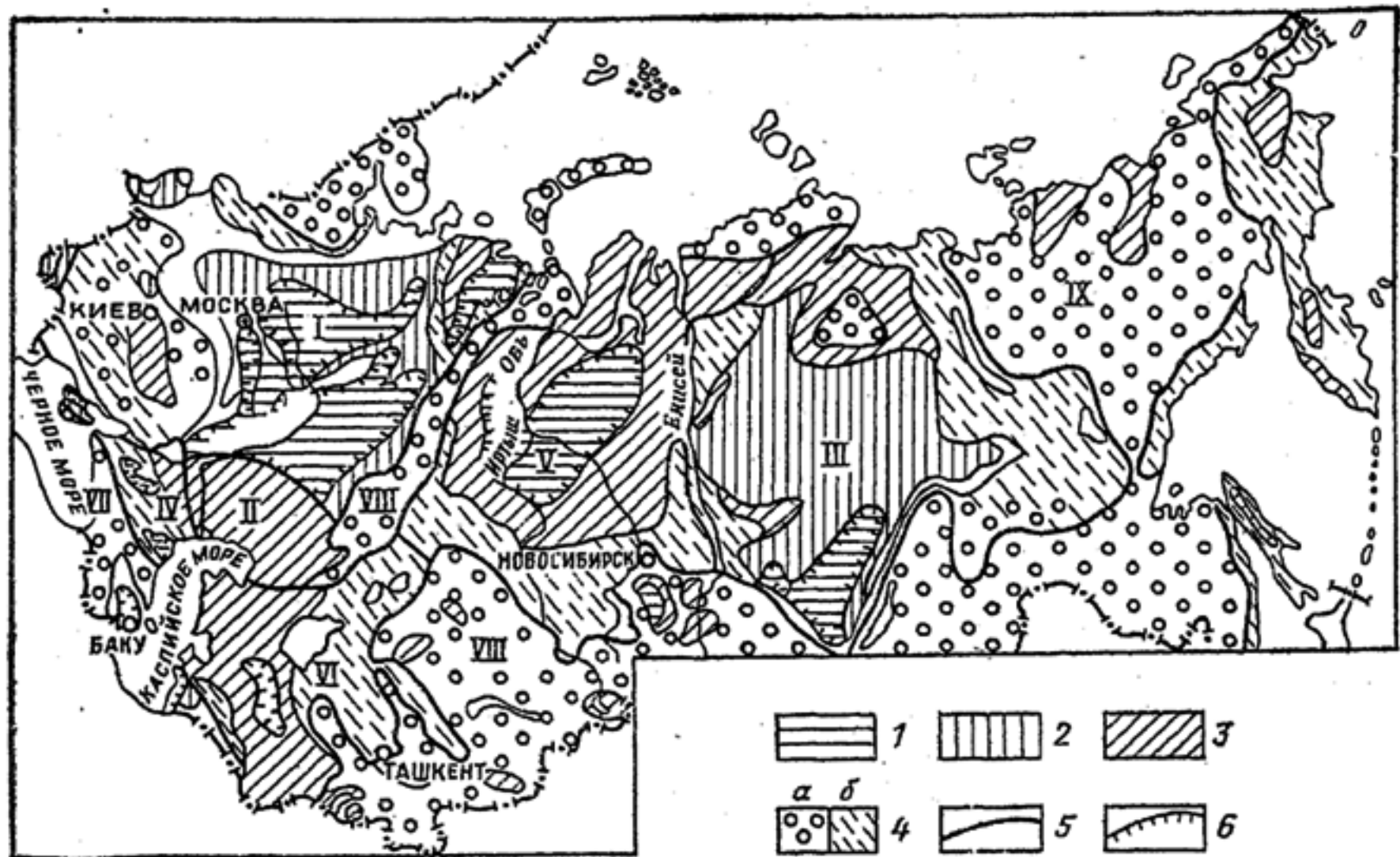


Рис. 12.3. Схематическая карта распространения и районирования промышленных подземных вод на территории СССР [27]:

Провинции древних (докембрийских) платформенных областей: I — Русская, II — Прикаспийская, III — Сибирская. Провинции эпипалеозойских платформенных областей: IV — Скифская, V — Западно-Сибирская, VI — Туранская. Провинции гидрогеологических складчатых областей: VII — альпийской, VIII — герцинской, IX — мезозойской, X — кайнозойской. Районы подземных промышленных вод (иодных, бромных, иодо-бромных): 1 — весьма перспективные, 2 — перспективные, 3 — малоперспективные; 4 — неперспективные горноскладчатые области и щиты (а) и платформы (б). Границы: 5 — провинций, 6 — месторождений промышленных вод

Типичными примерами гидрогеохимических провинций потенциально промышленных вод являются:

1) структуры, содержащие галогенные формации; меж- и подсолевые рассолы таких структур содержат крупнейшие геологические запасы лития, рубидия, цезия, калия, стронция, брома, бора, йода (Ангаро-Ленский и Припятский бассейны в СССР, бассейны цехштейна в Западной Европе, Мичиганский бассейн и бассейн Парадокс в США и др.);

2) краевые прогибы и межгорные впадины; в рассолах этих структур сосредоточены крупные запасы лития, брома, йода, бора;

3) структуры альпийской зоны, содержащие углекислые хлоридные воды; месторождения некоторых таких углекислых вод могут быть одновременно и месторождениями лития, цезия, бора, германия;

4) структуры районов современного вулканизма, содержащие парогидротермы. Месторождения таких парогидротерм используются в ряде стран (Италия, Япония, Мексика и др.) в качестве крупнейших месторождений бора.

Перспективы названных гидрогеохимических провинций в отношении использования промышленных вод неравноценны, поскольку необходимы не только высокие концентрации элементов, но и соответствующие запасы подземных вод, а также уровень их технологичности. Так, использование наиболее минерализованных рассолов структур, содержащих галогенные формации, пока затруднено, поскольку для таких рассолов характерны: а) минимальные эксплуатационные запасы; б) их относительно низкая технологичность, вследствие значительной минерализации и высоких концентраций мешающих технологическому процессу компонентов (кальций и др.).

Углекислые подземные воды альпийской зоны содержат высокие концентрации ряда элементов (литий, цезий, бор и др.), они «технологичны», но их основной недостаток — относительно небольшие эксплуатационные ресурсы вероятных месторождений. Парогидротермы достаточно широко распространены в районах современного магматизма, но далеко не все из них содержат необходимые для рентабельной эксплуатации концентрации химических элементов. Пока известны только несколько случаев использования таких парогидротерм. Классическими в этом отношении являются бороносные парогидротермы Тосканы (температура 100—240 °С), где мощное тепловое поле наложено на структуру, содержащую галогенные и другие осадочные породы, обогащенные бором.

Перечисленные недостатки становятся менее значительными для структур краевых прогибов и межгорных впадин. Рассолы таких структур при разнообразной минерализации (от 20 до 250 г/л) могут содержать высокие концентрации следующих элементов, мг/л: лития до 200, рубидия до 45, цезия 5, бора 100—1000, брома 600—800, йода 20—40, стронция более 1000. При этом месторождения таких промышленных рассолов могут иметь значительные эксплуатационные ресурсы.

В связи с такими оптимальными ситуациями в настоящее время наиболее часто месторождения промышленных вод разведываются и эксплуатируются именно в пределах краевых прогибов и межгорных впадин.

Контрольные вопросы

1. Какие элементы извлекаются из подземных вод в промышленных масштабах?
2. Какие процессы приводят к концентрированию элементов в промышленных водах?
3. В чем сходство и основные различия формирования йодных и бромных вод?
4. Назовите гидрогеохимические провинции промышленных вод.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДВЕСТНИКИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ

Гидрогеохимический метод поисков полезных ископаемых имеет длительную историю развития. С древних времен залежи соли искали по выходам соленых вод. Но даже в недавнее время многие залежи каменной и калийной солей были найдены именно по выходам на поверхность рассолов Cl-Na состава. Это было наиболее простое использование гидрогеохимического метода поисков полезных ископаемых. В настоящее время область использования этого метода поисков полезных ископаемых значительно расширилась и с его помощью ищут месторождения различных руд — сульфидных, урановых и других, а также месторождения нефти и газа.

13.1. ОСНОВЫ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОИСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

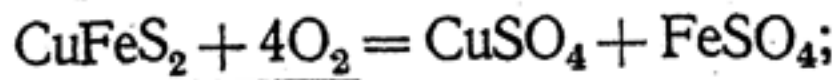
Рудное вещество каждого месторождения термодинамически устойчиво только в той геохимической обстановке, в которой оно было сформировано. Поэтому в зоне гипергенеза это вещество оказывается неравновесным и превращается в формы, более устойчивые в данной геохимической ситуации. Это превращение сопровождается такими химическими и механическими преобразованиями рудной массы, которые приводят к ее самопроизвольному рассеянию в окружающей месторождение среде. В связи с этим рыхлые образования, подземные и поверхностные воды, почвы и растения районов месторождений содержат повышенные (аномальные для данного района или провинции) концентрации рудных компонентов. В зависимости от среды рассеяния выделяют лито-, гидро-, био- и атмогеохимические ореолы рассеяния рудного вещества. Ореол рассеяния в сущности является нашим техническим выражением этого рассеяния, так как он представляет собой не что иное как только аналитически фиксируемую часть объема рассеяния.

13.1.1. Геохимия некоторых химических элементов, используемых при гидрогеохимических поисках рудных месторождений

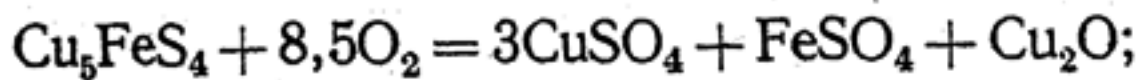
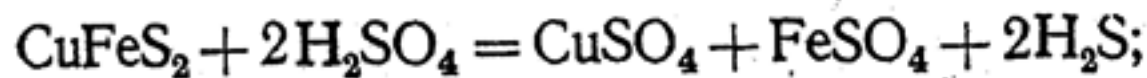
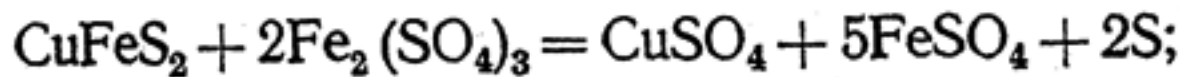
Медь, цинк, свинец. Основными источниками меди, цинка, свинца в подземных водах рудных месторождений являются их сульфидные минералы — халькопирит $CuFeS_2$, борнит Cu_5FeS_4 и др., сфалерит ZnS , галенит PbS и др. Эти минера-

лы сопутствуют многим генетическим и минералогическим типам рудных месторождений, поэтому повышенные концентрации меди, свинца и особенно цинка — неотъемлемое свойство подземных вод самых разнообразных типов рудных месторождений.

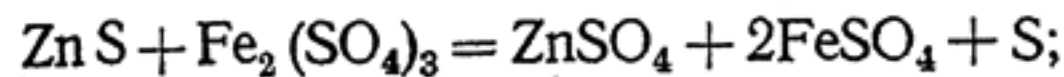
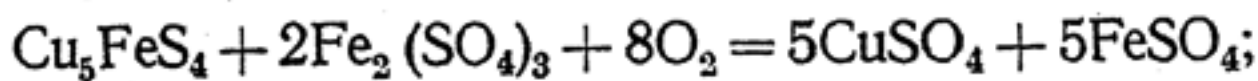
В присутствии кислорода и других окислителей, таких как $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , сульфиды окисляются с образованием хорошо растворимых сульфатов. В качестве примера приведем несколько реакций, характеризующих окислительное преобразование сульфидов



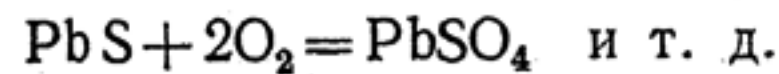
халькопирит



борнит



сфалерит



галенит

Эти суммарные реакции окисления сульфидных минералов приводят в конечном итоге к образованию сульфатов. Но в ходе такого окисления сульфидов, как промежуточные формы, всегда образуются еще и недоокисленные формы серы, такие как SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, которые всегда присутствуют в различных концентрациях в подземных водах сульфидных месторождений, но в конечном итоге окисляются до SO_4^{2-} .

Растворимость большинства сульфатов, образующихся при окислении сульфидов, значительна (см. табл. 6.1) поэтому подземные воды, формирующиеся в зоне окисления, имеют сульфатный состав, высокие концентрации меди, цинка, свинца и многих других рудных элементов.

При окислении ряда сульфидов (CuFeS_2 , FeS_2 и др.), а также при гидролизе сульфатов в подземных водах возрастает концентрация H^+ , и поэтому рН подземных вод зоны окисления может снижаться до 2 и менее. Поскольку при таком окислении происходит массовый переход элементов из низших валентностей в высшие ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и т. д.) и в подземных водах увеличивается концентрация компонентов в высших степенях окисления, то Eh этих вод соответственно возрастает до 750 мВ и более. Чем меньше рН вод зоны окисления и чем

выше их Eh, тем больше их окислительная активность по отношению к первичным сульфидам и тем значительнее в них концентрация меди, цинка, свинца и сопутствующих им элементов (Fe, Mn, As, Mo и др.).

В процессе окисления большую роль играют микроорганизмы. Известно, что при наличии в подземных водах тио- и ферробактерий окисление сульфидов ускоряется во много раз, а концентрация продуктов окисления становится максимальной. Поэтому минимальные значения pH (<2) и максимальные Eh (>750 мВ) в подземных водах зоны окисления определяются только деятельностью этих бактерий.

Кислые воды, образующиеся в зоне окисления сульфидных месторождений, являются неравновесными с вмещающими породами и, разлагая их (Na, K, Ca, Al-силикат + H⁺ + H₂O = каолинит + H₄SiO₄ + Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺), дополнительно обогащаются медью, цинком, свинцом, так как средние содержания последних в породах месторождений значительны (>n·10 г/т).

В результате рассмотренной совокупности процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (особенно медноколчеданных) формируются кислые (pH до 1) воды SO₄(HSO₄)-H; SO₄(HSO₄)-Fe; SO₄(HSO₄)-Al состава с минерализацией до 300 г/л. Максимальные содержания элементов в них достигают, в г/л: Cu 46; Zn 50; Pb 0,125. Поэтому подземные воды сульфидных месторождений по содержаниям меди, цинка, свинца обычно достаточно резко выделяются на фоне их обычных (фоновых) концентраций в подземных водах аналогичных генетических типов.

В гидрогеохимических системах медь, цинк и свинец присутствуют преимущественно в двухвалентной форме, но известны также соединения одновалентной меди.

Общими и важнейшими свойствами меди, цинка, свинца, определяющими их миграцию в подземных водах, являются: а) низкие ПР гидроксидов (при 18—25 °С ПР_{Cu(OH)₂} = 2,2 × 10⁻²⁰ < ПР_{Zn(OH)₂} = 3,4 · 10⁻¹⁷ < ПР_{Pb(OH)₂} = 1,4 · 10⁻²⁰); это означает, что в системе Me²⁺—H₂O pH начало осаждения элементов из 0,01 М раствора изменяется от 5,4 для меди до 6—7 для цинка и свинца; б) малые растворимости карбонатов (ПР_{PbCO₃} = 3,6 · 10⁻¹⁴ < ПР_{ZnCO₃} = 5 · 10⁻¹¹ < ПР_{CuCO₃} = 2,4 · 10⁻¹⁰); в) хорошая растворимость сульфатов (при 20 °С, г/кг; ZnSO₄ 541 > CuSO₄ 205 > PbSO₄ 0,043 и хлоридов (при 20 °С, г/кг: ZnCl₂ 3670 > CuCl₂ 745 > PbCl₂ 9,78); д) способность к образованию многочисленных растворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами подземных вод (табл. 13.1).

Такие физико-химические свойства меди, цинка и свинца определяют, с одной стороны, многообразие их форм мигра-

Таблица 13.1. pK комплексных соединений меди, цинка, свинца (18—25 °C)

Элемент	Степень комплекс- образования	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻
Cu ²⁺	1	0—0,11	0,3	—	2,3
	2	—0,52	—	—	—
	3	—2,1	—	—	—
	4	—4,6	—	—	—
Cu ⁺	1	2,7	—	—	—
	2	4,94—5,54	5,89—8,1	8,76—8,9	—
	3	5,14—5,7	—	9,4	—
Zn ²⁺	1	0,43	—	—	2,3—2,49
	2	0,0	—	—	—
	3	0,5	—	—	—
	4	1,0	—	—	—
Pb ²⁺	1	1,43—1,64	1,15—1,77	1,93—2,3	2,2—2,75
	2	1,75—2,26	1,92—2,60	3,15—3,68	3,5
	3	1,7—2,08	2,8—3,3	3,9—5,52	—
	4	1,4—2,15	2,2—3,5	3,8—6,2	—

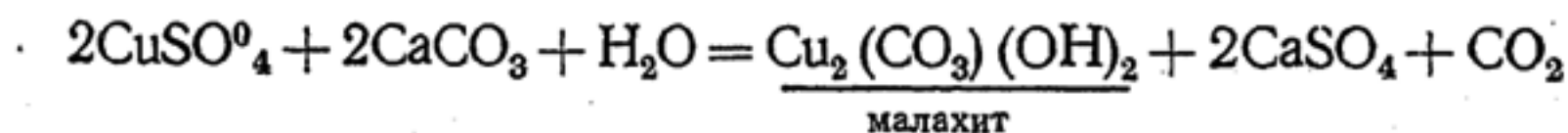
ции в подземных водах, а с другой — разнообразие возможностей их осаждения из этих вод. Так, основные формы нахождения меди, цинка, свинца в наиболее кислых ($pH < 2$) сульфатных водах месторождений составляют простые катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , а также их сульфатные и гидросульфатные соединения $Cu(HSO_4)^+$, $Cu(SO_4)_n^{2-n}$, $Zn(SO_4)_n^{2-2n}$, $Pb(SO_4)_n^{2-2n}$.

Экспериментально установлено, что в кислых водах обычно соблюдается следующий ряд неорганических форм миграции: катионы > нейтральные пары > анионы. При увеличении pH названные соединения дополняют комплексы меди, цинка, свинца с OH^- , HCO_3^- : $Me(OH)_n^{2-n}$, $Me(HCO_3)_n^{2-n}$, а также смешанные соединения типа $Me(SO_4, OH)_n^m$. Известны также комплексные соединения цинка, меди и свинца с органическими веществами, особенно с фульвокислотами. Такие соединения особенно характерны для меди, поскольку их устойчивость велика (pK до 11).

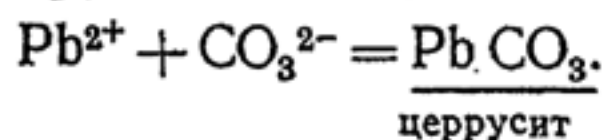
В зоне гипергенеза имеется достаточно много процессов, выводящих медь, цинк и свинец из подземных вод. Так, в зонах окисления сульфидных месторождений реакции, приводящие к переводу меди, цинка и свинца из минералов в водную фазу, всегда сопровождаются реакциями противоположного знака, в результате которых эти элементы переходят в твер-

CO_3^{2-}	HCO_3^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	HS^-	OH^-
6—6,8 10,0 — —	3—3,4 — — —	— 12,3 — —	— — 25—36,1 —	6,3—7,0 12—13,68 15,2—17,0 16,1—18,5
— — —	— — —	10,27 12,2 13,84	— — —	— — —
5,5 — — —	3,0 — — —	2,2—2,4 — — —	— 14,5 15,7 —	4,1—5,0 10,15—11,3 13,14—14,37 14,66—15,51
6,0—7,0 8,2—9,1 — —	3,0 4,77 5,23 —	2,42 4,86 6,2 7,2	— 14,2—14,7 15,46 —	6,2—6,9 10,3—10,9 13,3—13,9 —

дую фазу. Прежде всего, кислые воды с высокими содержаниями этих элементов реагируют с вмещающими породами



и окружающими водами



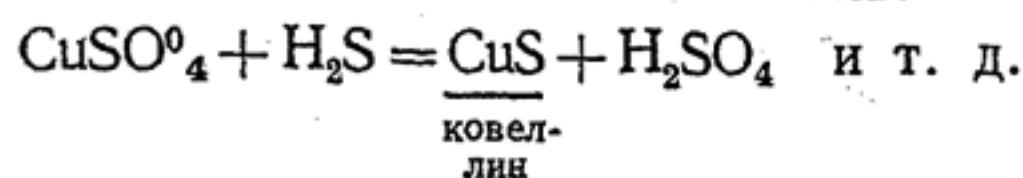
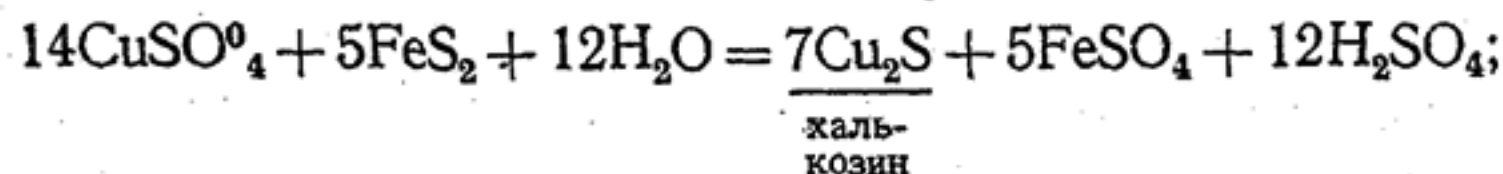
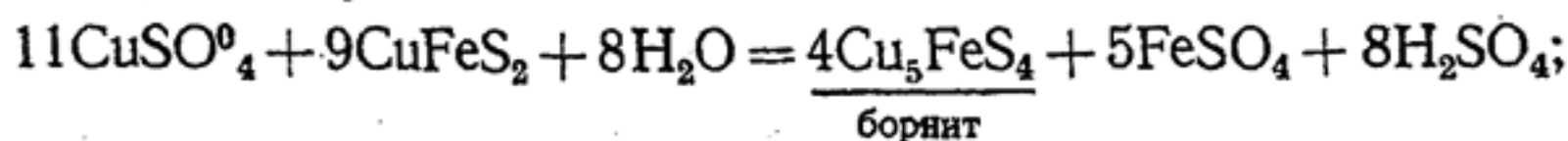
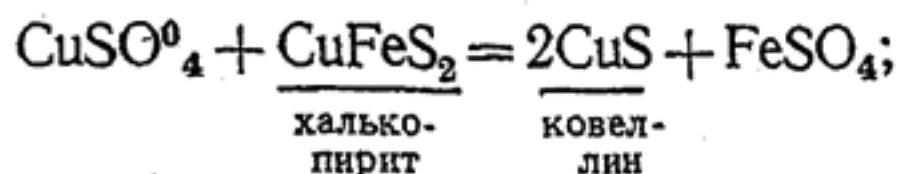
Константы образования некоторых соединений меди, цинка, свинца, формирующихся в зоне окисления сульфидных месторождений, приведены в табл. 13.2. Образование этих соединений особенно интенсивно происходит в тех случаях, когда вмещающие породы представлены известняками, а подземные воды имеют высокие концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} .

В таких случаях концентрации меди, цинка и свинца в подземных водах являются минимальными. Наоборот, при залегании сульфидов в силикатных породах подземные воды имеют максимальные концентрации элементов.

Проникновение кислых вод в нижние горизонты месторождений вызывает серию реакций с первичными сульфидами и сероводородом, присутствующими в водах этих горизонтов, и приводит к образованию минералов, более богатых медью.

Таблица 13.2. Произведения активностей гипергенных соединений меди, цинка, свинца (по литературным данным)

Соединение	Составляющие	$\rho_{\text{ПР}}$
Брошантит	$a^4_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a^6_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$	68,4
Малахит	$a^2_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a^2_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	33,2
Азурит	$a^3_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a^2_{\text{OH}^-} \cdot a^2_{\text{CO}_3^{2-}}$	44,9
Тенорит	$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a^2_{\text{OH}^-}$	19,6
Атакамит	$a^4_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a^6_{\text{OH}^-} \cdot a^2_{\text{Cl}^-}$	69,4
Смитсонит	$a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	10,3
Церуссит	$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	13,4
Гидроцеруссит	$a^3_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a^2_{\text{OH}^-} \cdot a^2_{\text{CO}_3^{2-}}$	46,9



Важным процессом, удаляющим медь, цинк, свинец из подземных вод сульфидных месторождений, является также соосаждение их с гипергенными новообразованиями. Такими соосаждающими медь, цинк, свинец новообразованиями в корях выветривания месторождений являются гидроксиды железа, марганца, алюминия, а также карбонаты, глины и органические вещества. По способности сорбироваться гипергенными новообразованиями рассматриваемые элементы образуют следующий ряд: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Причина образования такого ряда — в закономерном уменьшении произведений растворимости гидроксидов, карбонатов и др. от цинка к свинцу. В связи с этим степень сорбируемости свинца и меди гидроксидами, карбонатами и др. гораздо большая по сравнению с цинком. Поэтому содержания цинка в подземных водах сульфидных месторождений обычно превышают содержания свинца и меди.

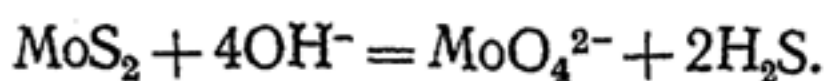
Преобладание в кислых и околонеutralных водах катионных форм меди, цинка и свинца определяет их интенсивную ионообменную ($Me^{2+}-H^+$, $Me^{2+}-Na^+$, $Me^{2+}-Ca^{2+}$) сорбцию глинистыми образованиями. Наибольшее поглощение меди, цинка, свинца имеют глины монтмориллонитовой группы. Полнота осаждения элементов глинами снижается в результате процессов комплексообразования в соответствии с рядом $Me^{2+} > MeA^+ > MeA_2^0 > MeA_3^-$, означающим уменьшение степени положительности заряда ионов.

Осаждение меди, цинка и свинца органическими соединениями происходит вследствие образования труднорастворимых гуматов и фульватов или в результате их соосаждения с гуматами и фульватами других элементов. Оптимальный кислотно-щелочный диапазон связывания меди в труднорастворимые элементоорганические соединения имеет рН 3—6. Более кислые и щелочные среды являются областью образования растворимых комплексных соединений элементов с органическими веществами.

Молибден. Основным промышленным минералом молибдена является молибденит. На рудных месторождениях молибденит обычно находится в гипогенной ассоциации с минералами вольфрама, олова, бериллия. Особый тип месторождений составляют парагенные ассоциации молибденита с сульфидными минералами меди.

В водах молибденсодержащих месторождений концентрации молибдена составляют $n \cdot 100$ — $n \cdot 10\,000$ мкг/л. Существуют несколько процессов, приводящих к разложению молибденсодержащих минералов, освобождению молибдена и его переходу в подземные воды, — окисление, растворение, гидролиз, щелочное разложение и пр. Все эти процессы приводят к увеличению в подземных водах концентраций H_2MoO_4 и ее анионов.

Молибденит окисляется по следующей принципиальной и результирующей схеме: $2MoS_2 + 9O_2 + 6H_2O = 2H_2MoO_4 + 4H_2SO_4$. Он может также разлагаться под влиянием анионов щелочных вод



Наиболее высокие содержания молибдена, обнаруживаемые в подземных водах молибденсодержащих месторождений, составляют n — $n \cdot 10$ мг/л, при этом максимальные содержания приурочены к околонеutralным и слабощелочным водам. В данном случае геохимический тип подземных вод не должен иметь существенного значения, так как молибдаты наиболее распространенных в подземных водах месторождений катионов (кальция и железа) имеют относительно хорошую растворимость (только в ряде случаев содержания мо-

либдена в подземных водах уменьшаются с ростом концентраций кальция).

Фоновые содержания молибдена в грунтовых подземных водах составляют $n-n \cdot 10$ мкг/л. Эти содержания увеличиваются от маломинерализованных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава влажных районов гумидной зоны ($0, n-n$ мкг/л) к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ минерализованным водам аридной зоны ($n \cdot 10$ мкг/л). Содержания молибдена в последних увеличиваются с ростом их минерализации. В связи с этим вне месторождений происходит накопление молибдена в водах содовых озер аридной зоны. Содержания молибдена в таких водах достигают $n \cdot 100$ мкг/л. Причина такого накопления — высокая растворимость Na_2MoO_4 . Испарительное концентрирование вод содовых озер приводит к формированию в аридной зоне безрудных гидро- и литогеохимических солевых аномалий.

На фоне общей горизонтальной зональности распределения молибдена в грунтовых водах аномально увеличиваются его концентрации в грунтовых водах пород с повышенными (против кларковых) содержаниями молибдена, особенно в интрузивных. Так, в грунтовых водах массивов интрузивных пород аридной зоны Средней Азии содержания молибдена увеличиваются до $n \cdot 10$ мкг/л.

Миграция молибдена в подземных водах осуществляется в шестивалентной форме. Основными состояниями молибдена в кислородсодержащих подземных водах при $\text{pH} > 2$ являются соединения молибденовой кислоты H_2MoO_4^0 , HMoO_4^- , MoO_4^{2-} , а при $\text{pH} < 2$ — катион молибденила MoO_2^{2+} .

Химические особенности молибдена определяют, во-первых, высокую растворимость оксидов молибдена и молибденовой кислоты ($S^{20^\circ} \text{MoO}_3 \sim 2$ г/л, $S^{25^\circ} \text{H}_2\text{MoO}_4 = 2,6$ г/л); соединений молибдатов с натрием ($S^{15^\circ} \text{Na}_2\text{MoO}_4 = 647$ г/кг); соединений молибдатов с другими катионами подземных вод — $\text{Fe}^{2+, 3+}$ и Ca^{2+} ($S^{20^\circ} \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ до 30 мг/л, $S^{20^\circ} \text{CaMoO}_4 = 6-28$ мг/л, во-вторых, диссоциацию молибденовой кислоты ($K_1^{25^\circ} = 1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2^{18^\circ} = 1 \cdot 10^{-6}$).

Эти свойства определяют значительную миграционную способность молибдена и возможность его накопления в подземных водах в большом Eh—pH диапазоне при значительных вариациях химического состава подземных вод. В связи с высокой растворимостью молибдатов натрия натриевый состав подземных вод всегда более благоприятен для водной миграции молибдена и особенно для его накопления в этих водах. Необходимо подчеркнуть, что высокие концентрации кальция в подземных водах не являются существенным препятствием для водной миграции молибдена, так как молибдаты кальция имеют достаточно высокую растворимость

Изучение геохимии подземных вод молибденовых месторождений показало, что содержания молибдена в таких водах скорее зависят не от химического состава этих вод, а от интенсивности сорбционного осаждения молибдена гипергенными новообразованиями и степени гидродинамичности среды. Молибден сорбционно соосаждается со многими гипергенными новообразованиями и особенно с гидроксидами железа. Вследствие анионной (при $\text{pH} > 2-3$) формы миграции кислотно-щелочной диапазон сорбционного осаждения молибдена гидроксидами железа приурочен к кислым средам. Гидроксиды железа прочно связывают молибдат-ион и удаляют значительную его часть из подземных вод. В гидроксидах зон окисления молибденовых месторождений может удерживаться более половины окисленного молибдена. Поэтому кислые воды сульфидных месторождений обычно не содержат высоких концентраций молибдена; а все максимальные концентрации молибдена ($n \cdot 1000$ мкг/л) известны в околонейтральных и щелочных водах. Из таких вод молибден осаждается только вследствие сорбционных соосаждений молибдатионов с карбонатами кальция и именно в этом заключается причина наблюдающегося в ряде случаев отрицательного влияния кальция на миграцию молибдена.

Сорбционные процессы приводят к тому, что концентрации молибдена в ореольных водах имеют порядок $n-n \cdot 10$ мкг/л. При этом в ореольных подземных водах гумидной зоны молибдена содержится меньше. Этому способствуют более высокая интенсивность водообмена в гидрогеологических структурах, а также осаждение молибдена гидроксидами железа (при $\text{pH} < 7$).

В подземных водах месторождений аридной зоны содержания молибдена максимальны. Причины этого в меньшей подвижности подземных вод, в широком распространении в районах месторождений щелочных вод натриевого состава, приводящих к более интенсивному разложению молибденита, удержанию молибдена водной фазы от соосаждений гидроксидами железа. Высокие концентрации натрия в этих водах способствуют накоплению молибдена в водах при увеличении их минерализации.

Таким образом, аридная зона оказывается более благоприятной для водной миграции молибдена и соответственно для формирования его водных ореолов рассеяния.

Уран и его производные. Разновидностью гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений является *радио-гидрогеологический метод*. Его задача — поиски урановых месторождений и оценка перспектив геологических структур на такие месторождения. Развитие радиогеологического метода поисков в СССР связано с именами Н. К. Игнатовича,

Таблица 13.3. Константы устойчивости комплексных соединений урана в водном растворе (по А. К. Лисицину, Г. А. Волкову и Г. А. Соломину)

Анионы	$\lg K_1'$	$\lg K_2'$	$\lg K_3'$
UO_2^{2+}			
OH^-	8,84—9,97	15,56—15,68	18,4
CO_3^{2-}	10,14	16,96—18,1	18,3—22,77
HCO_3^-	2,8	4,9	—
SO_4^{2-}	1,7—3,04	2,55—4,85	3,4
F^-	4,59—4,92	7,7—7,93	10,47
CH_3COO^-	3,04	5,17	—
ΦK^{2-}	8,6	15,1	—
U^{4+}			
SO_4^{2-}	3,24	5,42	
Cl^-	0,86	0,56	

А. И. Германова, А. И. Перельмана, А. К. Лисицина, А. Н. Токарева, А. В. Щербакова, Е. Н. Куцель и др. При радиогидрогеологических поисках месторождений в качестве показателей вероятности присутствия месторождений радиоактивных элементов наиболее часто используют особенности распределений в подземных водах таких элементов как уран, радий, радон.

Уран — это классический 8-электронный элемент-комплексобразователь с переменной валентностью. В реальных окислительно-восстановительных ситуациях подземных вод уран может присутствовать в 4- и 6-валентной формах. Образуемые этими формами соединения резко различаются по своей миграционной способности в подземных водах и поэтому распространение и концентрация урана в подземных водах являются прямым следствием их окислительно-восстановительной зональности. Геохимию урана в подземных водах определяют следующие химические свойства:

1. Гидроксид 4-валентного урана $U(OH)_4$ является труднорастворимым соединением ($ПР \cdot 10^{-52}$), поэтому катион U^{4+} в растворенном состоянии может находиться только в очень кислых растворах. При увеличении концентраций OH^- в околонейтральных водах U^{4+} практически полностью должен выводиться из растворов в твердую фазу. Никакое комплексобразование этому процессу противостоять не может, так как устойчивость комплексных соединений $U(IV)$ с анионами подземных вод невелика (табл. 13.3).

2. 6-валентный уран, основу водной миграции которого составляет катион уранила UO_2^{2+} , имеет гораздо большую миграционную способность в подземных водах, потому что, во-первых, $ПР_{UO_2(OH)_2}$ равно $n \cdot 10^{-22}$, а, во-вторых, катион уранила

образует устойчивые и хорошо растворимые соединения с анионами подземных вод (см. табл. 6.1). Поэтому окисление $U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$ приводит к значительному увеличению миграционной способности урана в подземных водах. В дальнейшем следует говорить только о распространении в подземных водах 6-валентного урана. При этом предварительно отметим, что $Pr_{UO_2(OH)_2}$ все же не так велико, чтобы позволить существование высоких концентраций UO_2^{2+} в околонейтральных подземных водах. Значимые концентрации этого катиона могут присутствовать только в кислых водах, а его доля в околонейтральных водах обычно составляет менее 1%. Поэтому основные состояния 6-валентного урана в околонейтральных подземных водах — это комплексные соединения уранила с различными анионами этих вод.

Основная масса урана в его рудах представлена его собственными минералами, основу которых составляет UO_2 . При взаимодействиях подземных вод с такими рудами значительная часть урана переходит в водную фазу. Этот переход предваряется окислением $UO^2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e^-$ (E^0 0,221 мВ). В дальнейшем степень перехода $U(VI)$ в воду и степень удержания UO_2^{2+} в растворе определяются составом анионов подземных вод, а точнее возможностями его комплексообразования в этих водах. Переход урана в водную фазу интенсифицируется в случае присутствия в этой фазе анионов, образующих с ураном устойчивые комплексные соединения. В связи с этим переход урана в воду интенсифицируется при увеличении в воде концентраций $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, фульвокислот и других веществ, с которыми UO_2^{2+} образуют устойчивые комплексные соединения.

Содержания урана в подземных водах изменяются от $n \cdot 10^{-8}$ до 2 г/л. Его максимальные содержания (n г/л) известны в кислых подземных водах зон окисления урановых месторождений. Концентрации урана в околонейтральных подземных водах рудоносных пород имеют порядок $10^{-2} - 10^{-4}$ г/л. За пределами месторождений содержания урана в подземных водах снижаются до $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ г/л. Распространение $U(VI)$ в подземных водах тесно связано с распространением анионов, с которыми он образует устойчивые комплексные соединения. Главными из этих анионов являются $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, FK^{2-} . При $\Sigma HCO_3^- + CO_3^{2-} > 100$ мг/л преобладающей формой урана в подземных водах являются его карбонатные комплексы. Судя по расчетам, наиболее вероятны среди них $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2CO_3^0$. Эти комплексные анионы с большинством катионов подземных вод образуют хорошо растворимые соединения и это обеспечивает возможность накопления в этих водах высоких концентраций урана. Поэтому в аридной зоне, подземные воды которой имеют высокие концентрации $HCO_3^- +$

+CO₃²⁻ содержания урана в ореольных водах его месторождений достигают значительных (10⁻³ и даже 10⁻² г/л) концентраций.

Из табл. 13.3 следует, что уранил-ион может образовывать достаточно устойчивые комплексные соединения с некоторыми органическими веществами, особенно с фульвокислотами. При высоких содержаниях органических веществ в подземных водах концентрация урана в них может достигать $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ г/л, при этом наблюдается прямая зависимость его содержания от количества органических веществ, находящихся в подземных водах. Важно знать, что высокие содержания урана формируются не только в подземных водах районов его месторождений. Установлено, что при благоприятных гидрогеохимических условиях уран накапливается в подземных водах и вне районов его месторождений. В этом случае формирование урансодержащих подземных вод связано с химической интенсификацией перехода урана из пород в подземные воды и его последующим накоплением в этих подземных водах вследствие процессов комплексообразования. Такие урансодержащие подземные воды формируются в случае наличия в них анионов-лигандов, интенсифицирующих переход урана из пород в водную фазу и образующих с ним хорошо растворимые соединения. Такими анионами прежде всего являются те же HCO₃⁻+CO₃²⁻ и ФК. Поэтому увеличение концентраций урана происходит в щелочных водах HCO₃⁻-Na, HCO₃-Cl-Na и Cl-HCO₃(CO₃)-Na состава. При увеличении минерализации таких вод до нескольких граммов на литр (независимо от причин такого увеличения) концентрации урана в них возрастают и могут достигать $n \cdot 10^{-4}$ г/л. При дальнейшем увеличении минерализации подземных вод до $n \cdot 10$ г/л концентрации урана в них могут достигнуть $n \cdot 10^{-2}$ г/л. Формирование таких урансодержащих подземных вод особенно характерно для аридной зоны, где подземные и поверхностные воды формируются в бессточных впадинах в результате их испарительного концентрирования.

Мы рассмотрели геохимические условия, благоприятные для водной миграции U(VI) в виде уранил-иона UO₂²⁺. Но важно знать, что восстановительные преобразования UO₂²⁺ → U⁴⁺ всегда ведут к обратному осаждению урана в твердую фазу. Поэтому распределение урана в подземных водах любого химического состава тесно связано с окислительно-восстановительными состояниями этих вод. При этом не имеет значения следствием действия какой потенциалзадающей системы является снижение Eh. Окислительно-восстановительный потенциал начала осаждения урана из подземных вод зависит от концентраций и его форм в воде. Чем прочнее комплексные соединения, образуемые ураном в воде и чем меньше уранонос-

ность этой воды, тем более низкие значения окислительно-восстановительного потенциала необходимы для его осаждения при восстановлении. А. К. Лисицин [24] установил следующие интервалы начала осаждения урана при его восстановлении при крайних значениях рН: при рН 6,5 $E_h = +20 \div (-150)$ мВ; при рН 8,5 $E_h = -90 \div (-200)$ мВ. В связи с этим наблюдается уменьшение концентраций урана в подземных водах с глубиной их формирования и понижением значений их E_h . Эмпирические материалы А. К. Лисицына (1975 г.) показали, что высокие ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$ г/л) концентрации урана обнаруживаются в пластовых водах преимущественно только до глубины 200—300 м.

Радий — является продуктом распада урана (рис. 13.1). Это радиоактивный аналог щелочноземельных элементов, особенно кальция и бария. Между этими элементами существует определенное подобие геохимического поведения в различных гидрогеологических ситуациях. Концентрации радия в подземных водах очень малы — они изменяются от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-12}$ г/л. На содержания радия в подземных водах влияют концентрации и формы радия в породе, а также химический состав подземных вод. Максимальные содержания радия известны в подземных водах урановых месторождений, особенно, если эти воды имеют пониженные значения рН. В таких водах содержания радия составляют $n \cdot 10^{-9}$ г/л. В околонеutralных подземных водах вне урановых месторождений содержания радия уменьшаются до $n \cdot 10^{-12}$ г/л. Важно знать, что повышенные содержания радия формируются не только в подземных водах урановых месторождений, но и в ряде других типов подземных вод, особенно в рассолах. В этом проявляется геохимическое подобие радия с кальцием и барием. Наиболее высокие содержания радия известны в Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na рассолах нефтегазоносных структур. В таких рассолах содержания радия приближаются к $1 \cdot 10^{-8}$ г/л. В хлоридно-натриевых рассолах со значительными содержаниями HCO_3^- и высокой щелочностью (рН более 7,5) содержания радия, также как и содержания кальция, минимальны. Источником радия для рассолов являются вмещающие породы и поэтому его содержания в рассолах часто определяются геохимическими особенностями этих пород. Рассолы, формирующиеся в песчано-сланцевых породах, обычно содержат большие концентрации радия. Содержания радия в рассолах, также как и содержания кальция и бария лимитируются концентрациями SO_4^{2-} . Чем меньше эта концентрация в рассолах и чем больше их минерализация, тем больше радия они содержат. По своим радиоактивным свойствам радий — элемент долгоживущий, распадающийся наполовину в 1620 лет.

Радон — продукт распада радия. Это благородный газ,

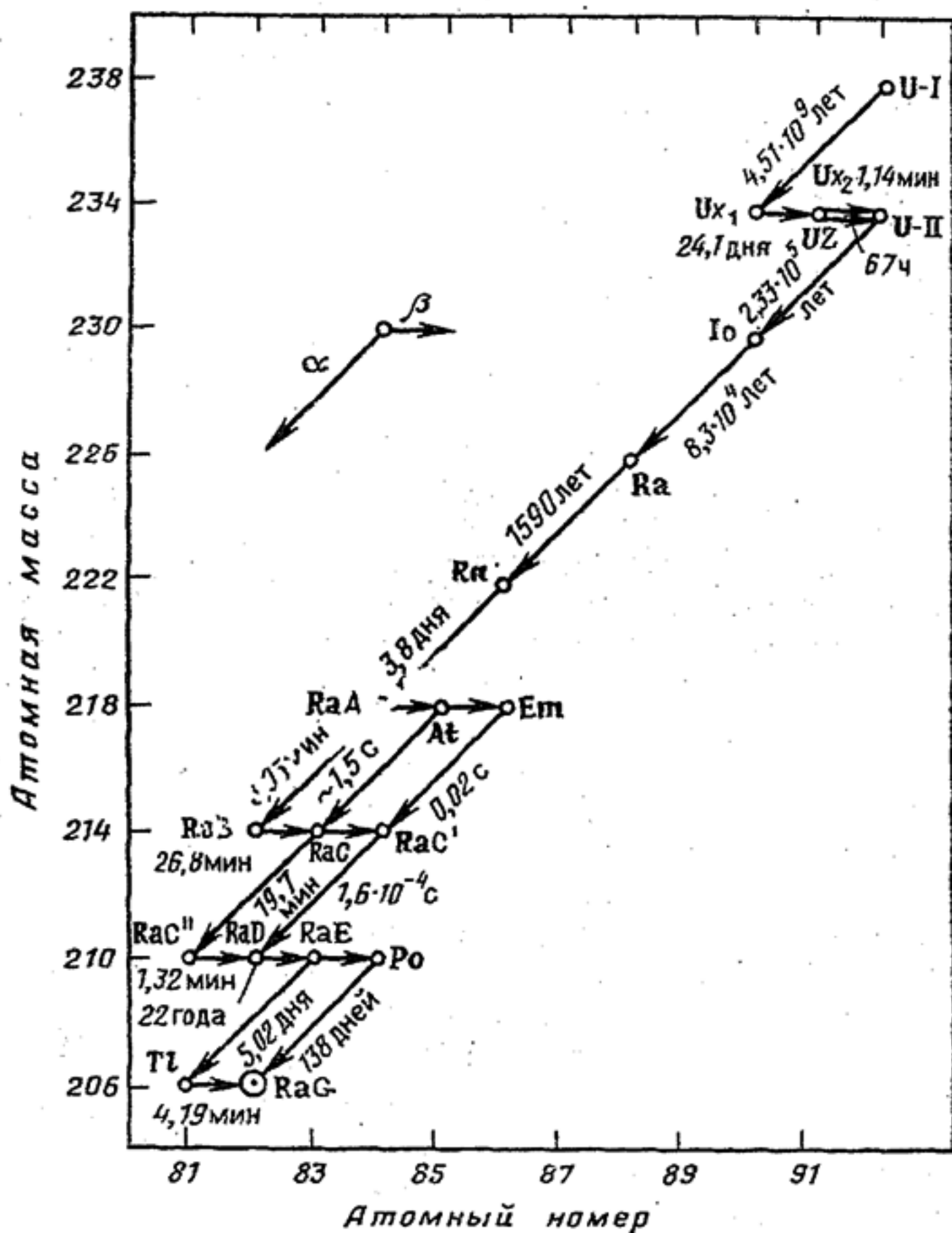


Рис. 13.1. Радиоактивный ряд урана — радия (краткий справочник по геохимии, 1977 г.)

аналог гелия, неона, аргона и др. Название этому элементу дано по наиболее долгоживущему изотопу ^{222}Rn (период полураспада 3,82 дня), образующемуся в результате α -распада изотопа радия ^{226}Ra . При своем дальнейшем распаде радон образует короткоживущие продукты распада RaA, RaB, RaC и др. (см. рис. 13.1).

Стандартной единицей измерения радиоактивности в настоящее время является беккерель (Бк), который представляет одно ядерное превращение за 1 с.

Радон хорошо растворим в воде — в одном объеме воды при 0°C растворяется 0,507 объемов радона, поэтому его содержания в подземных водах ничем не лимитируются.

Содержания радона в подземных водах зависят от содержаний радия в породах и от коэффициента его эманирования. Эти содержания изменяются от $n-n \cdot 10\,000$ Бк и более. Фоновые концентрации радона в подземных водах имеют порядок $n-n \cdot 100$ Бк, они изменяются в зависимости от геохимических и петрографических свойств пород. Наиболее высокими фоновыми содержаниями радона обладают подземные воды кислых магматических пород при высоком коэффициенте эманирования (т. е. при высокой раздробленности пород). Максимальные содержания радона формируются в подземных водах гидротермальных урановых месторождений. В этих водах могут быть обнаружены концентрации радона до 40 000 Бк. Подземные воды осадочных месторождений урана имеют минимальные содержания радона — $n \cdot 100$ реже $n \cdot 1000$ Бк, хотя концентрации радия и урана в них могут быть повышены.

Формирование подземных вод с высокими концентрациями радона не ограничено только районами урановых месторождений. Во многих регионах СССР и других стран имеются радоновые минеральные воды, концентрации радона в которых могут быть весьма значительны и достигать 200—10 000 Бк и более (см. гл. 11). Чаще, но не всегда минеральные радоновые воды формируются в кислых кристаллических породах. Геохимический анализ распространения радоновых минеральных вод показывает, что, несмотря на то, что эти воды чаще не формируются непосредственно в пределах урановых месторождений, они все же тяготеют к металлогеническим провинциям, специализированы на радиоактивные элементы, породы которых обогащены такими элементами. Радоновые минеральные воды известны в пределах района Кавказских Минеральных Вод, Украинского кристаллического массива, кристаллических массивов и молодых впадин Средней Азии и Казахстана.

13.1.2. Основные методические понятия и принципы, используемые при гидрогеохимических поисках рудных месторождений

Методические основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений разработаны А. А. Бродским, П. А. Удодовым, С. Р. Крайновым, Б. А. Колотовым и др. Ими сформулированы основные методические принципы и понятия, используемые при гидрогеохимических поисках, а также основы использования этих принципов и понятий.

Основой гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений является *водный ореол рассеяния* (рис. 13.2). Под этим термином понимают объем подземных и поверх-

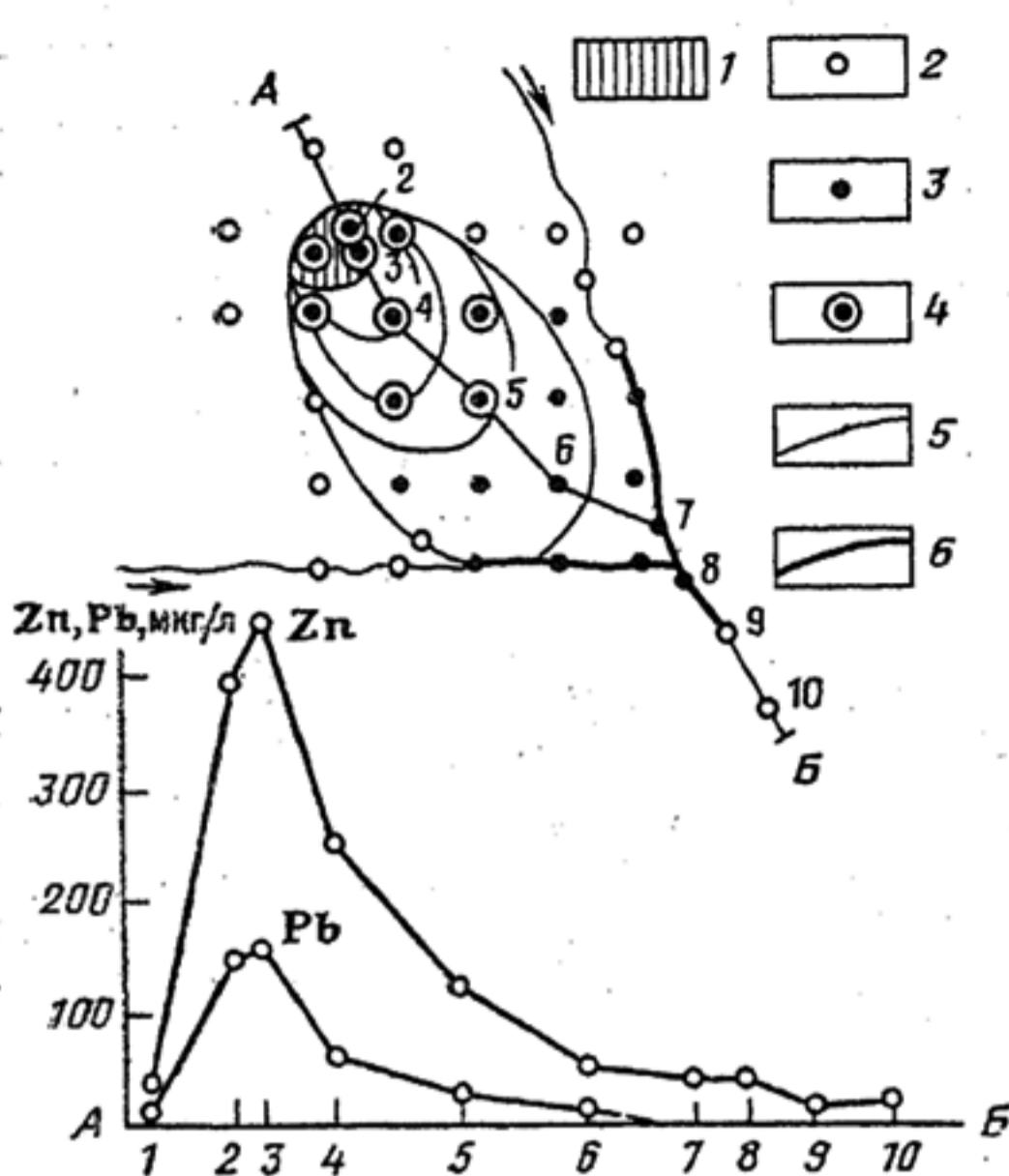


Рис. 13.2. Схема ореолов рассеяния в подземных и поверхностных водах в районе свинцово-цинкового месторождения (по В. З. Рубейкину):

1 — рудная зона; 2 — выходы подземных вод с фоновыми содержаниями свинца и цинка; 3—4 — выходы подземных вод с аномальными (повышенными) содержаниями (3 — цинка; 4 — цинка и свинца); 5 — изолинии аномальных содержаний элементов; 6 — поверхностные воды с аномальными содержаниями цинка; А—Б — линия разреза

ностных вод, имеющих измененный химический состав (содержания и распределения), вследствие воздействия на него рудных тел или литогеохимических ореолов. Водные ореолы рассеяния выделяются на фоне вод, химический состав которых формируется под влиянием региональных гидрогеологических условий вне зоны действия рудных тел и их ореолов. Такие воды называют *фоновыми водами*, а их химический состав — *фоновым химическим составом*. Водные ореолы рассеяния вещества формируются вследствие конвективно-диффузивного (при значительных скоростях движения подземных вод — преимущественно конвективного) массопереноса вещества подземными водами при наличии его постоянного источника в виде рудной массы, определяющей существование химического потенциала и градиента концентраций в системе «порода — вода». Основным качеством водного ореола является закономерное уменьшение концентраций составляющих его компонентов по потоку подземных вод и в поперечном к нему сечении, а его основной характеристикой — величина N_o/N_f (где N_o — ореольная, а N_f — фоновая концентрация компонентов). Отнесенная к единице длины, эта характеристика превращается в градиент падения концентраций компонента внутри ореола.

Как всякие гидрогеохимические образования, водные ореолы рассеяния зональны. Зональность водных ореолов выражается: а) в уменьшении концентраций слагающих его компонентов по мере удаления от рудных зон; б) в существовании

в пределах общего водного ореола ореолов отдельных компонентов, имеющих различную протяженность вследствие их различной миграционной способности в данном виде геохимического ландшафта. Поясним это. Основным качеством любого водного ореола рассеяния, определяющим его сущность, является закономерное уменьшение в нем концентраций компонентов от N_0 (начальная ореольная концентрация) до N_{ϕ} (фоновая концентрация) как в направлении потока подземных вод, так и в поперечном к нему сечении. Степень рассеяния вещества в конкретных водных ореолах зависит от совокупности различных процессов, интенсивность протекания которых в суммарном виде выражается градиентом падения концентраций отдельных компонентов ореола. Существуют два основных фактора, определяющих значения этих градиентов в конкретных ореолах — гидродинамический и гидрогеохимический. Первый является определяющим и регламентирующим второй.

Не вдаваясь в количественную сторону вопроса, отметим следующее. Вещество рассеивается благодаря тому, что определенный его объем распределяется в больших (по сравнению с начальным) и закономерно увеличивающихся в направлении потока поперечных сечениях (расходах). Действие фильтрационной дисперсии в фильтрующихся средах формирует стационарный объем рассеяния в виде конуса дисперсии. Отсюда очевидно, что интенсивность рассеяния вещества в потоке подземных вод прямо пропорциональна скорости потока v , а также отношению площадей поперечного сечения источника рассеяния f и поперечного сечения водоносного горизонта F и обратно пропорциональна величине N_0/N_{ϕ} . При высоких значениях v и малых f/F , N_0/N_{ϕ} интенсивность рассеяния может быть настолько велика, что водные ореолы месторождений аналитически могут не фиксироваться [40].

Математический анализ явлений и механизма рассеяния, проведенный в указанной работе, показал, что фильтрационная дисперсия как неперемное свойство водоносных горизонтов является необходимым и достаточным фактором формирования ореолов рассеяния вещества в подземных водах. Но в тех случаях, когда рассеяние происходит только вследствие фильтрационной дисперсии, должна быть линейная зависимость между компонентами внутри ореола. Но такой зависимости или нет, или она соблюдается только для компонентов с аналогичными формами миграции в ореольных водах. Причина этого заключается в том, что фильтрационная дисперсия не может не сопровождаться процессами изменения химического состава ореольных вод (например, происходящих вследствие нейтрализации, соосаждений, ионообменных и других процессов), которые вносят существенный вклад в значения градиентов концентраций компонентов ореольных вод.

Гидрогеохимическими поисковыми признаками являются такие компоненты и показатели химического состава природных вод, концентрации и значения которых изменяются под влиянием вещества рудных тел, а также первичных и вторичных ореолов месторождений. Иными словами, гидрогеохимическими поисковыми признаками являются такие особенности химического состава, которые несут определенное количество информации о вероятности обнаружения рудных зон.

С точки зрения практического использования гидрогеохимического метода на разных стадиях геолого-поисковых работ Б. А. Колотов [32] разделил гидрогеохимические поисковые признаки на универсальные и специальные. *Универсальные признаки* — это такие особенности химического состава, которые являются общими для всех рудных месторождений (ΣM , Zn) или для отдельных групп этих месторождений (Zn , ΣM , SO_4^{2-} — для сульфидных месторождений; F , Li , Rb , Zn , ΣM — для многих месторождений редких элементов, связанных с кислыми интрузивными породами и т. д.). Обнаружение в подземных водах аномальных концентраций элементов, являющихся универсальными признаками, может быть показателем наличия в данных гидрогеологических структурах любого месторождения вообще или месторождения определенной группы (сульфидного, редкометалльного и т. д.). Значимость перечисленных компонентов как универсальных гидрогеохимических поисковых признаков обусловлена еще тем, что эти компоненты, будучи водными мигрантами в широком диапазоне гидрогеохимических условий, образуют вокруг месторождений наиболее протяженные водные ореолы рассеяния, доступные для обнаружения при мелкомасштабных работах.

Специальными гидрогеохимическими признаками являются такие особенности химического состава, которые характерны только для вод отдельных минеральных и генетических типов месторождений. Типичные специальные признаки: уран для урановых месторождений; вольфрам для вольфрамовых и молибденовых; ниобий для ниобиевых и танталовых; олово для оловорудных; цезий для пегматитовых, содержащих поллуцит и лепидолит; бериллий для бериллиевых и т. д. Аномальные содержания в водах компонентов, являющихся специальными признаками, могут расцениваться как показатель вероятности наличия в пределах данной гидрогеохимической структуры определенных минеральных типов месторождений. Такое деление гидрогеохимических признаков по существу удовлетворяет и соответствует принципу стадийности геолого-поисковых работ, согласно которому укрупнение масштабов работ означает: а) возрастание объема специальных работ; б) увеличение объема информации, получаемой с единицы площади; в) увеличение числа ассигнований, необходимых для получения ин-

формации с единицы площади. Следовательно, чем меньше масштаб работ, тем более общими (универсальными) должны быть гидрогеохимические поисковые признаки и тем меньше (в денежном выражении) должно стоить производство гидрогеохимических работ; и наоборот, чем крупнее масштаб поисковых работ, тем более конкретные и специальные гидрогеохимические характеристики должны быть получены с единицы площади.

Б. А. Колотов количественно оценил ту информацию, которую несут универсальные и специальные гидрогеохимические признаки на различных стадиях геолого-поисковых работ в зависимости от их экономических характеристик.

1. Для мелкомасштабных работ, задача которых установить общие перспективы региона и выявить районы для последующих детальных поисков, наибольшей информативностью обладают универсальные гидрогеохимические поисковые признаки. С их помощью быстро и с минимальными затратами оцениваются значительные площади на все виды месторождений, выделяются перспективные районы и участки и совместно с другими методами (литогеохимическим, шлиховым и геофизическим) производится предварительная оценка этих районов и участков.

2. Основой крупномасштабных гидрогеохимических работ, задача которых выявить определенные типы месторождений, является использование специальных признаков, несущих наибольшую информацию о конкретных типах руд. Методически укрупнение масштаба работ в сущности означает переход от универсальных гидрогеохимических признаков к специальным, при этом по мере детализации работ в комплекс поисковых признаков вводится все больше специальных признаков. С помощью последних оконтуривают рудные узлы, поля, содержащие месторождения определенных минеральных и генетических типов, а в пределах отдельных рудных полей — расширяют их перспективы путем выявления новых рудных зон. Из положений стадийности поисковых гидрогеохимических работ следуют: а) требования к характеру химико-аналитической информации, необходимой на разных стадиях этих работ; б) принципы выбора химико-аналитических методов, необходимых для получения этой информации на разных стадиях поисковых работ. Требования к химико-аналитическим методам (их чувствительности, точности и стоимости) изменяются в зависимости от задач этих работ. Поскольку ассигнования, приходящиеся на единицу площади мелкомасштабных работ, минимальны, при анализе вод на компоненты, являющиеся универсальными признаками, используют дешевые экспрессные методы анализа с пониженной точностью, но обладающие значительной оперативностью и позволяющие быстро оценить

перспективы крупных территорий. Обычно это групповые методы анализа, к которым относятся дитизоновое определение суммы металлов, спектральный анализ различных концентратов (например, на основе сульфидов кадмия или смеси сульфида кадмия с активированным углем), пламенная фотометрия на Li, Rb и т. д.

При определении компонентов, являющихся специальными признаками (исходя из конкретных задач крупномасштабных поисковых работ и ассигнований на них), используют более сложные и дорогие, но точные методы анализа с высокой чувствительностью и воспроизводимостью (различные колориметрические, люминесцентные и др.).

Гидрогеохимической аномалией называют часть подземного или поверхностного потока, в пределах которого химический состав по ряду показателей (содержание отдельных компонентов, соотношения между ними, Eh, рН и т. д.) отличается от фоновых для данной части структуры. В отличие от понятия *водный ореол рассеяния*, который генетически связан с разрушающимся месторождением и отражает определенное качество месторождения, понятие «гидрогеохимическая аномалия» характеризует только особенность химического состава безотносительно к тем причинам, которые ее вызывают. Поэтому гидрогеохимические аномалии могут быть следствием влияния не только месторождений, но и различных гидрогеологических (например, вертикальные перетекания подземных вод) или физико-химических процессов, не имеющих никакого отношения к месторождениям. В связи с этим в практике гидрогеохимических поисков гидрогеохимические аномалии делят на рудные и безрудные. *Рудными* называют только такие аномалии, которые вызываются рудным месторождением и являются проявлением его водного ореола рассеяния. Эти аномалии могут быть только небольшой частью совокупности гидрогеохимических аномалий, возникающих в подземных и поверхностных водах.

Задача интерпретации результатов гидрогеохимических поисков — доказать тождество гидрогеохимической аномалии с водным ореолом (т. е. подтвердить ее рудность) или отвергнуть это тождество (т. е. доказать безрудность). При интерпретации результатов гидрогеохимических поисков последовательно решают следующие задачи: а) определяют границы между фоновыми и аномальными содержаниями компонентов и выделяют гидрогеохимические аномалии; б) выясняют природу этих аномалий (рудность, безрудность); в) определяют перспективность участков, выделенных по гидрогеохимическим данным. Методы и результаты решения этих задач изменяются в зависимости от стадии геолого-поисковых работ и определяются их задачами. Конкретные методические приемы

интерпретации гидрогеохимических поисков изложены в большом числе специальных методических руководств. В настоящее время интерпретация результатов гидрогеохимических поисков осуществляется на основе вероятностно-статистических методов, использующих стохастические модели гидрогеохимических систем и процессов, позволяющие получать объективные количественные критерии для решения ранее перечисленных задач интерпретации [32].

Преимущества гидрогеохимического метода перед другими поисковыми методами заключаются в следующем: а) потенциальная глубинность; б) высокая площадная представительность пробы воды, обусловленная значительной протяженностью водных ореолов рассеяния; в) возможность получения части результатов непосредственно на месте опробования. Недостатками метода являются: а) подчиненность поисков распределению водопроявлений; б) трудность интерпретации результатов опробования, вследствие динамичности гидрогеохимических систем; в) высокая стоимость и трудоемкость отдельных модификаций метода.

Гидрогеохимические поиски следует проводить и обычно проводят в комплексе с другими видами геолого-поисковых работ. При проведении мелкомасштабных (1 : 100 000 и менее) работ гидрогеохимические поиски должны входить в комплекс, включающий литогеохимическое (по потокам рассеяния), шлиховое и гидрогеохимическое опробования. Хороший эффект дают мелкомасштабные гидрогеохимические поиски в комплексе с аэрогеофизическими (например, аэрогаммаспектроскопия) методами. При работах в средних масштабах (1 : 50 000) гидрогеохимический метод должен использоваться в комплексе с теми же методами, а при работах в масштабе 1 : 25 000 — в комплексе с площадными литогеохимическими (по ореолам рассеяния) и геофизическими методами. При более крупных масштабах (1 : 10 000) работ гидрогеохимический метод является вспомогательным, и в комплексе с другими методами (литогеохимическим по вторичным и первичным ореолам, геофизическим) его используют для обнаружения отдельных рудных зон, тел, особенно при решении задач расширения перспектив известных рудных полей.

Аналогичные принципы применения гидрогеохимического метода разработаны и в других странах. Во многих из них гидрогеохимические поиски совместно с литогеохимическими по потокам рассеяния рассматриваются как «стратегические», позволяющие решать задачи, стоящие перед мелкомасштабными работами.

Изложенные принципы рационального использования гидрогеохимических поисков не исключают специализированных гидрогеохимических поисков при любых масштабах работ

(например, специальные поиски урановых месторождений, детальные трудоемкие поиски глубокозалегающих рудных зон для расширения перспектив известных рудных полей и т. д.).

13.2. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ

В 30-е годы в целях улучшения прогнозов нефтегазоносности были выделены гидрохимические, газовые и микробиологические критерии региональной и локальной оценки перспективности территорий на нефть и газ. В 1946 г. основоположник нефтяной гидрогеологии В. А. Сулин гидрохимические и газовые показатели разделил на три группы — прямые, косвенные и косвенные несамостоятельного значения. В первую группу вошли нафтеновые кислоты, йод и тяжелые углеводороды; во вторую — хлор-кальциевый и гидрокарбонатно-натриевый (щелочной) типы вод и бессульфатность; в третью — повышенное содержание Вг, В, Ва, Sr, Ra.

В 50-е годы А. А. Карцев уточнил и расширил первые две группы показателей: в первую группу он включил метан, тяжелые углеводороды, битум, нафтеновые кислоты, а во вторую — бессульфатность, I, Вг, NH_4^+ , H_2S , CO_2 , N (биогенный), U, Ra, Cl-Ca и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типы вод (по А. В. Сулину) и углеводородокисляющие бактерии. В 1967 г. М. Е. Альтовский гидрогеохимические показатели разделил на химико-неорганические и химико-органические. Таким образом, в настоящее время из гидрогеохимических показателей для использования в качестве критериев нефтегазоносности общепризнаны газовые показатели (состав и упругость растворенных газов); химико-органические (содержание и состав растворенных органических веществ), химико-неорганические (содержание макро- и микрокомпонентов) и микробиологические (количественный и качественный состав микрофлоры).

Научно-методической основой использования гидрогеохимических показателей нефтегазоносности является тесная связь формирования геохимического облика подземных вод с общим процессом образования горных пород, с процессом образования и миграции углеводородов и формирования, сохранения и разрушения залежей нефти и газа.

Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности обычно подразделяются на региональные и локальные. Первые характеризуют общие перспективы нефтегазоносности крупных территорий, а вторые дают возможность оценивать продуктивность отдельных локальных структур, включая состав залежи (нефть, газ, конденсат).

Коротко рассмотрим отдельные группы гидрогеохимических показателей нефтегазоносности.

Состав и упругость растворенных газов. В настоящее время выяснено, что фазовое равновесие в системе «растворенный газ \rightleftharpoons газовая залежь» не является общим случаем, так как для большинства нефтегазоносных бассейнов установлено существование залежей углеводородов в условиях нарушенного фазового равновесия, когда подземные воды недонасыщены углеводородными газами.

Поэтому при региональной оценке нефтегазоносности учитывают длительность, направленность (стадийность) в развитии нефтегазоносных бассейнов.

Так, молодые отложения, в которых продолжаются процессы газообразования, характеризуются большей газонасыщенностью подземных вод по сравнению с древними породами. Однако в них, даже при предельной газонасыщенности вод, промышленные скопления углеводородных газов могут отсутствовать, так как процессы перераспределения углеводородов между водами и ловушками находятся еще в начальной стадии (бассейны Канто и Ниигата в Японии). В то же время, при низких содержаниях растворенных углеводородных газов в древних (палеозойских и допалеозойских) отложениях последние могут быть перспективны на нефть. Таким образом, уверенную оценку перспектив нефтегазоносности по растворенным газам можно давать при условии установления характера фазового равновесия между уже известными газовыми залежами и растворенными газами подземных вод, контактирующих с этими залежами. При этом следует учитывать также геологическое развитие района.

При оценке перспектив локальных структур, зная стадию геохимического развития бассейна (молодость, зрелость, старость) можно прогнозировать наличие и характер залежей. В тех случаях, когда давление в залежи превышает давление насыщения растворенных газов, показателем продуктивности структуры является увеличение упругости и изменение состава растворенных газов по мере приближения к разведываемой залежи. Что касается состава газов, то, по мнению В. Н. Корценштейна, еще не было случая, чтобы в сильноминерализованных пластовых водах, контактирующих с залежами углеводородов или даже на значительном удалении от них (5—10 км), среди растворенных газов не преобладали бы углеводороды. Характер залежи (газ, нефть) определяется по содержанию ТУ — при увеличении их содержания до 8% следует ожидать нефтяную залежь. При заметных скоростях движения подземных вод наблюдаются смещения ореола залежи в направлении движения вод (лобовой и тыловой эффекты, по В. П. Савченко).

Среди газовых показателей в настоящее время в подземных водах изучают общую газонасыщенность подземных вод, упру-

Таблица 13.4. Ресурсы растворенных газов подземных вод нефтегазоносных бассейнов СССР (по Л. М. Зорькину, В. Н. Корценштейну, Е. В. Стаднику и др., 1980 г.)

Геологическая структура	Нефтегазоносный бассейн	Возраст вмещающих отложений	Ресурсы растворенных газов, трлн м ³
Восточно-Европейская платформа	Прибалтийский	PZ ₁	0,01
	Львовский	»	17
	Средне-Русский	PR ₃ —PZ	0,3
	Тимано-Печерский	MZ—PZ ₂	280
	Припятско-Днепровско-Донецкий	PZ ₂	57
Сибирская платформа	Прикаспийский	KZ—PZ ₂	980
	Иркутский	PR ₃ —PZ	32
	Тунгусский	»	167
	Приверхоянско-Виллюйский	MZ—PR ₃	355
	Анабаро-Ленский	»	59
	Енисей-Хатангский	»	132
Западно-Сибирская платформа	Западно-Сибирский	MZ	1000
Скифская и Туранская плиты	Азово-Кубанский	MZ	180
	Среднекаспийский	»	259
	Южно-Каспийский	KZ	120
	Кызылкумский	KZ—MZ	44
	Чу-Сарысуйский	MZ—PZ ₂	21
	Каракумский (совместно с Устюртом)	KZ—MZ	86

гость водорастворенных газов и их содержание (абсолютное и относительное).

Под общей газонасыщенностью подземных вод понимается количество растворенного газа в единице объема воды. Определяется при отборе проб воды специальными глубинными пробоотборниками при последующей дегазации в поверхностных условиях. Газонасыщенность вод изменяется от n до $n \cdot 10^3$ см³/л. В зоне нефтегазоносности газонасыщенность подземных вод возрастает в несколько десятков раз по отношению к фону.

Для примера приведем данные газонасыщенности подземных вод ряда нефтегазоносных бассейнов, см³/л; Волго-Уральский 100—1300, Западно-Сибирский 2000—3000, Средне-Каспийский 4000—6500, Предкавказский до 9000. Газонасыщенность подземных вод нефтегазоносных бассейнов обычно растет с глубиной. Особенно высокая газонасыщенность вод наблюдается в зонах аномально высоких пластовых давлений (АВПД) — до 100 м³/м³ и более.

Общее количество водорастворенных газов в осадочной оболочке Земли очень велико и оценивается цифрой от $n \cdot 10^{10}$ до $1,5 \cdot 10^{17}$ м³. Только в подземных водах нефтегазоносных бассей-

нов СССР растворено более 4000 трлн м³ углеводородных газов (табл. 13.4).

Второй важной характеристикой водорастворенных газов является их упругость, под которой понимается величина парциального давления растворенных газов (P_r). Для определения упругости нужно знать газонасыщенность вод, состав растворенного газа, пластовую температуру и минерализацию воды. Если давление в пласте $P_{пл}$ выше упругости растворенных газов, то весь газ будет находиться в растворенном состоянии. В насыщенных системах P_r равно $P_{пл}$. При предельной газонасыщенности малейшее снижение пластового давления приведет к выделению газа из подземных вод, т. е. к их дегазации и тем самым к формированию залежей свободного газа. Отсюда очень важно знать коэффициент насыщения воды газом P_r/P_v . В зонах взаимодействия газовых залежей с подземными водами P_r/P_v приближается к единице.

В подземных водах обычно определяются следующие газы: CH_4 , TU , N , CO_2 , H_2S , He , Ar в относительных единицах (процентах) и абсолютном выражении (обычно в кубических сантиметрах на литр). Как показатели нефтегазоносности используются также коэффициенты: бутан/изобутан — для оценки типа залежи ($<0,8$ — нефть, $>0,9$ — газ); CH_4/TU — коэффициент сухости газов; TU/CH_4 — коэффициент жирности газов; CH_4/C_2H_6 и CH_4/C_3H_8 — для определения типа залежи; He/Ar — коэффициент закрытости недр; $^{12}C/^{13}C$ — изотопное отношение углерода, для определения типа залежи — в водах нефтяных и газоконденсатных залежей наблюдается утяжеление изотопного состава углерода.

Иногда используется также парциальная упругость отдельных газов (CH_4 , TU и др.), определяющая долю давления каждого газа в упругости растворенных газов. Ниже приведен пример изменения параметров водорастворенных газов в зависимости от расстояния до нефтегазовой залежи.

Расстояние от контура залежи, км	0	3	10	19
Общая газонасыщенность пластовых вод, см ³ /л	1390	970	383	279
Общая упругость, 10 ⁵ Па	265	180	54	42
Коэффициент газонасыщенности P_r/P_v	1	0,68	0,2	0,15
Относительная концентрация углеводородов $C_{угл}/C_{кисл}$	1	0,98	0,33	0,20
Содержание компонентов, %:				
CH_4	78,46	73,21	58,00	63,40
ΣTU	14,26	14,77	14,00	4,17
N_2	6,55	6,21	21,72	29,05
Коэффициент жирности $\Sigma TU/CH_4$	0,18	0,20	0,19	0,16
Коэффициент степени обогащения углеводородами C_nH_{2n+2}/N_2	14,1	12,7	3,3	2,3

Содержание и состав растворенных органических веществ. Органические вещества, растворенные в подземных водах, мо-

Таблица 13.5. Изменение содержания растворенных органических веществ в пласте одного из месторождений Западно-Сибирского бассейна

Расстояние от водонефтяного контакта, м	Содержание, мг/л			O _{Йод}	O _{Йод} /O _{перм}
	бензола	летучих фенолов	нелетучих фенолов		
На контакте	2,30	1,10	0,86	11,42	73
Несколько метров	0,16	0,97	0,71	8,74	13
450	0,08	0,37	Не обн.	1,97	4
850	0,05	0,35	»	—	—

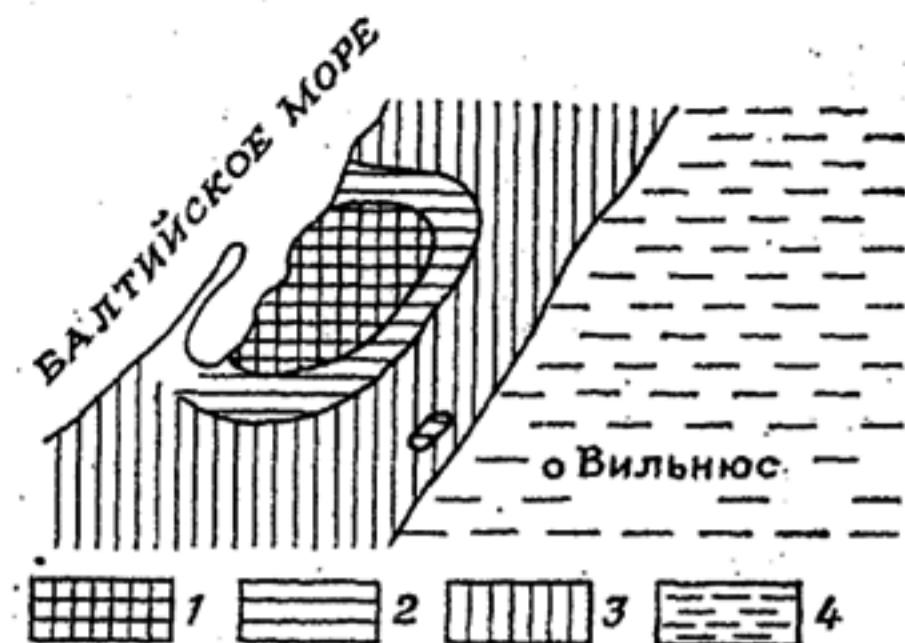
гут с одной стороны, сами быть источником для образования нефти и газа, а с другой — переходить из нефтяной залежи в воду в результате конвективного и молекулярного диффузионных процессов. В первом случае региональная насыщенность подземных вод органическим веществом может свидетельствовать о принципиальной перспективности территории на нефть и газ. Во втором случае органические вещества могут служить прямыми показателями наличия нефтяных залежей при детальном прогнозе. Наиболее информативными нефтепоисковыми показателями являются следующие: общее содержание органического вещества ($C_{орг.общ}$), углерод хлороформенного экстракта ($C_{хл}$), окисляемость ($O_{Йод}$, $O_{перм}$ и др.), бензол, толуол, фенолы, жирные кислоты, карбонильные соединения (спирты, сложные эфиры) и др. Иногда применяются различные соотношения показателей органического вещества ($O_{Йод} : O_{перм}$; $C_{хл} : C_{орг.общ}$ и др.). Пример изменения содержания органического вещества в водах по мере удаления от нефтяной залежи приведен в табл. 13.5.

Содержание макро- и микрокомпонентов. Эти компоненты обычно генетически не связаны с процессами нефтегазообразования, а характеризуют в основном общий процесс концентрирования подземных вод. Учитывая, что каждая гидрогеохимическая обстановка характеризует определенную стадию гидрогеологического развития нефтегазоносного бассейна, ей соответствует свой специфический набор гидрогеохимических показателей, основанных на ионно-солевом составе вод. Среди них выделяют показатели закрытости структур, такие, как бромный* или хлор-бромный, показатели метаморфизации вод ($\frac{\text{эNa}}{\text{эCl}}$), сульфатности ($\frac{\text{эSO}_4}{\text{эCl}} \cdot 100$) и др. В настоящее время нельзя привести стандартные цифры этих показателей, свидетельствующих о наличии или отсутствии нефтегазоносности, так как в каждом районе они будут разными. Можно

* $(\text{Br}/\text{H}) \cdot 100$ или $\frac{\text{Br}}{\sum \text{солей} \cdot \text{H}} \cdot 100$ (где H — глубина залегания водоносного горизонта).

Рис. 13.3. Изменение значений бромного коэффициента ($Bг/Н \times 100$) в подземных водах вендско-кембрийского комплекса Южной Прибалтики:

1 — <40; 2 — 30—40; 3 — 20—30; 4 — <20



лишь констатировать, что высокий бромный показатель, низкий хлор-бромный, натрий-хлорный и сульфат-хлорный свидетельствуют о благоприятных условиях сохранения нефтяной и газовой залежи (рис. 13.3).

Интересны такие показатели, как содержание NH_4^+ и йода в подземных водах. Содержание первого в водах нефтегазовых месторождений достигает нескольких сотен миллиграммов на литр. Йод не является прямым показателем нефтегазоносности, но его органогфильный характер может свидетельствовать о связи процессов нефте- и йодообразования при метаморфизме рассеянного органического вещества пород.

Бессульфатность вод нефтегазовых месторождений связана с биохимическим восстановлением сульфатов в условиях обогащения вод органическим веществом.

В. М. Матусевич считает, что иногда перспективно изучение микрокомпонентов в подземных водах, связанных с нефтегазовыми залежами — V, Co, Ni, Mn, Zn, Ti, Cu, Hg, P.

Количественный и качественный состав микрофлоры. Данные микробиологических исследований для нефтепоисковых целей могут использоваться в нескольких направлениях. Главное из них — это указание на наличие углеводов, потребляемых бактериями в процессе их жизнедеятельности. На этом свойстве бактерий основана так называемая *водно-бактериальная съёмка*. Наличие и активное развитие углеводородокисляющих бактерий, таких как окисляющие метан, этан, бутан, пропан, ксилолы, толуолы, нафтолы и др., свидетельствуют о присутствии в данном районе углеводородов (и возможно их залежей). К положительным микробиологическим показателям можно отнести также превышение интенсивности развития метанообразующих бактерий над метанокисляющими, активное развитие сульфатредуцирующих бактерий, развивающихся на высших гомологах метана, бактерий, окисляющих нафтенновые кислоты и др. При использовании микробиологических показателей следует учитывать экологические условия развития микрофлоры, о чем говорилось выше.

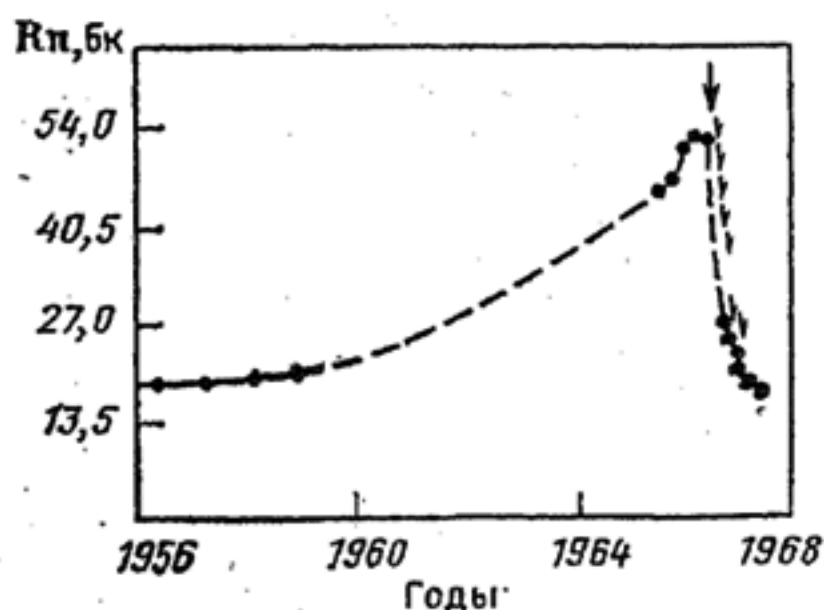


Рис. 13.4. Измененное содержание радона в термоминеральных водах Ташкента до и после землетрясения 26 апреля 1966 г.

Большая стрелка — основной толчок, маленькие стрелки — повторные толчки (по В. И. Уланову и Б. З. Мавашеву)

В заключение следует отметить, что наибольший геологический эффект при поисках и разведке месторождений нефти и газа можно получить лишь при комплексном использовании различных нефтегазопойсковых показателей.

13.3. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ (ПРЕДВЕСТНИКИ) ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ

Широко известно, какие катастрофические последствия связаны с землетрясениями. Достаточно назвать крупные землетрясения в Ашхабаде (1948 г.), Ташкенте (1966 г.), Армении (1988 г.), повлекшие огромные разрушения и большие человеческие жертвы. Районы вероятных разрушительных землетрясений (8 баллов и выше) занимают в СССР площадь более 1300 тыс. км² (около 6% территории). Это юго-запад Молдавии, юг Крыма, Кавказ, Камчатка, Курильские острова, многие районы Средней Азии, частично Казахстан, Сибирь. На этой территории проживает многочисленное население, находятся столицы союзных республик, крупные города, мощные промышленные и энергетические объекты. Поэтому вопросы гидрогеохимических показателей (предвестников) землетрясений, несомненно, имеют жизненно важное значение.

До последнего времени сейсмология и гидрогеология имели мало точек соприкосновения, но в связи с большим влиянием, которое оказывают сильные землетрясения на подземные воды, связь между ними стала более тесной. И прежде всего это касается геохимии подземных вод, так как при землетрясениях изменяется их химический и газовый состав. Так, радоновый эффект (увеличение содержания радона в воде непосредственно перед землетрясением) Ташкентского землетрясения послужил основой научного открытия, сделанного советскими учеными. Содержание радона в период, предшествующий землетрясению, возросло в несколько раз (до 66,6 Бк) по сравнению с фоновым и стабилизировалось (18,5—22,2 Бк) только после землетрясения (рис. 13.4).

Примеры: 1. Во время Дагестанского землетрясения 1970 г. силой до 8 баллов изменился состав подземных вод в радиусе до 200 км от эпи-

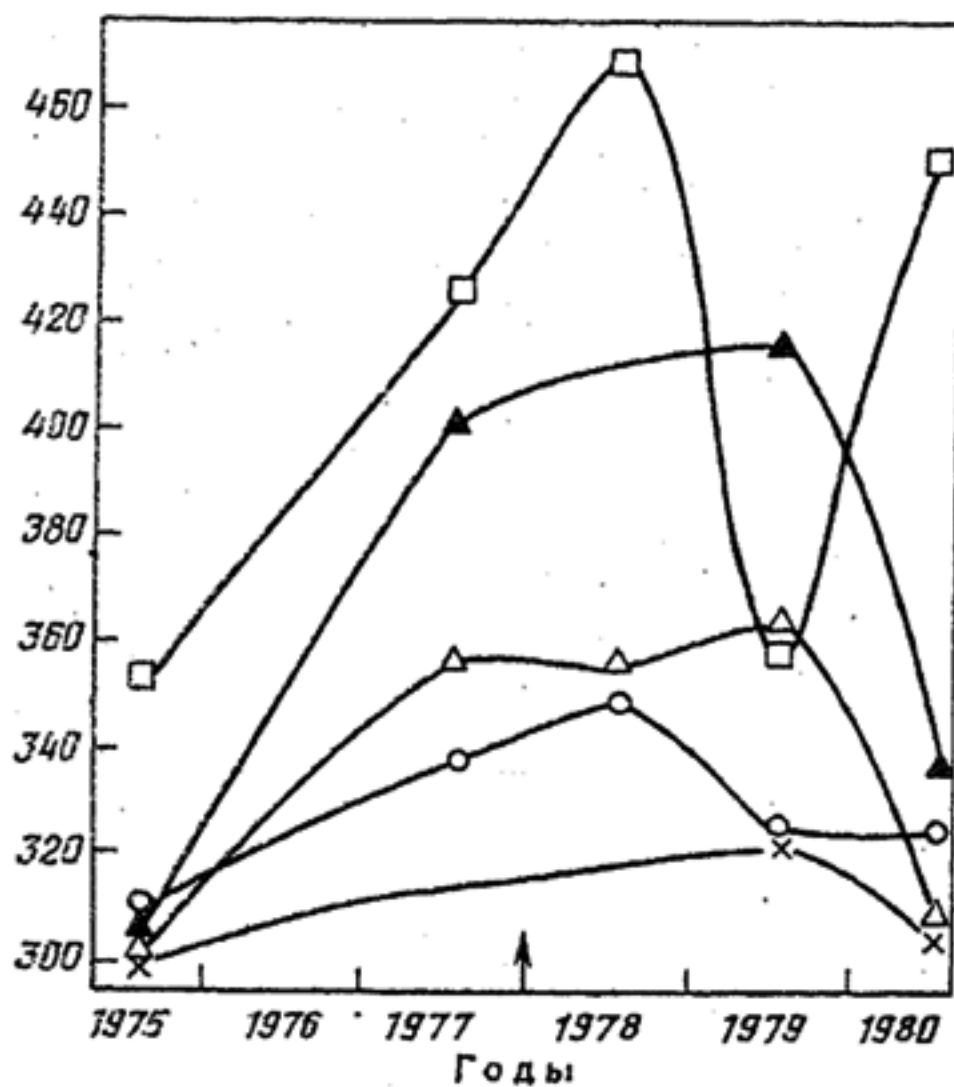
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 

Рис. 13.5. Изменение значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во времени в подземных водах разных скважин месторождения Джеты-Огуз за период 1975—1980 гг.

центра. В водах возросло содержание хлора, кальция, магния и борной кислоты, уменьшилось количество гидрокарбонатов и сульфатов. В составе газов был обнаружен свободный водород, увеличилось содержание углекислоты.

2. В 1976 г. в Турции произошло крупное землетрясение, интенсивность которого в районе курорта Арзни (Армения), расположенного в 160 км от эпицентра достигала 5 баллов. После землетрясения повысилась минерализация минеральных вод в одной скважине с 8,7 до 12—13 г/л, в другой — с 6,8 до 9 г/л.

К гидрогеохимическим эффектам землетрясений относится также изменение изотопного состава подземных вод и растворенных газов — углерода, гелия, урана, аргона и других элементов (рис. 13.5).

Чем же объясняются изменения химического, газового и изотопного состава подземных вод при землетрясениях? В настоящее время теоретически и экспериментально установлена связь этих изменений с действием упругих колебаний, вызывающих дополнительное выделение из горных пород химических элементов. Те химические элементы и их изотопы, которые наиболее слабо связаны с горной породой и кристаллической решеткой минералов, переходят в водную фазу в относительно больших количествах. Упругие колебания могут вызвать и искусственное разделение изотопов, причем вода обогащается тем изотопом, который слабее других связан с кристаллической решеткой минерала.

Кроме того, изменение состава подземных вод может быть связано с подтоком вод по активизированным водопроницающим трещинным системам из других, часто более глубоких водоносных горизонтов, содержащих более минерализованные воды. В результате этого, как правило, повышается дебит скважин или источников, увеличиваются температура и минерализация воды. Однако могут быть и обратные явления, когда уменьшается водоприток из нижележащих горизонтов из-за перекрытия водопроницающих путей. При этом дебиты и температура понижаются с соответствующим изменением содержания в водах макро-, микрокомпонентов и газов.

Таким образом, многочисленными режимными наблюдениями установлено, что в результате землетрясений изменяется содержание в подземных водах радона, гелия, углекислоты, хлор-иона, гидрокарбонат-иона, фтора, величин отношения радона к радию, изотопных отношений в парах элементов ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ и др.), что связано с изменениями напряженного состояния среды и разрядкой напряжений в виде сейсмического толчка.

Среди отмеченных изменений состава подземных вод при землетрясениях важно выделить (количественно и качественно) те из них, которые можно использовать в качестве предвестников землетрясений. Информация о месте и силе возможного землетрясения, безусловно, должна быть надежной и комплексной, во избежание возможных ошибок и ложных тревог.

Гидрогеологические предвестники подразделяются на гидрогеодинамические и гидрогеохимические, которые могут быть как краткосрочными (часы, дни), так и долгосрочными (годы) предвестниками. Гидрогеологические эффекты заключаются в изменении уровней и напоров подземных вод непосредственно перед землетрясением.

Среди гидрогеохимических предвестников землетрясений, прежде всего следует назвать изменение содержания в воде радона, гелия, углекислоты, хлоридов, фтора, изотопных отношений. Примеры таких изменений приведены в табл. 13.6. Эти примеры показывают неоднозначность имеющихся изменений гидрогеохимических показателей. Так, в Таджикистане на полигоне Обигарм за месяц до сильного землетрясения наблюдалось снижение количества радона в воде, за 5 дней до толчка концентрация его возросла, а перед толчком резко снизилась. В ряде случаев радоновый эффект перед землетрясениями вообще не был обнаружен. Все это свидетельствует о сложности интерпретации и слабой изученности гидрогеохимических эффектов, сопровождающих землетрясения. Требуется особое внимание изучению природы гидрогеохимических аномалий, условий их формирования и проявления. С методических позиций

Таблица 13.6. Гидрогеохимические предвестники землетрясений [19]

Показатель	Район и время землетрясений	Изменение гидрогеологического показателя перед землетрясением
Радон	Ташкент, 26 апреля 1966 г.	В ташкентской минеральной воде с 1957 по 1965 гг. содержание радона заметно увеличилось (см. рис. 13.4)
	Газли, 17 мая 1976 г.	В воде из скв. Улугбек под Ташкентом содержание радона в течение нескольких дней до толчка резко увеличивалось, затем начало падать
	Япония, п-ов Идзу, 14 января 1978 г.	Понижение концентрации Rn за 3 мес до землетрясения, резкое понижение за 5 дней до толчка
Гелий	Таджикистан, октябрь 1978 г.	В августе — сентябре, когда не отмечено землетрясений в радиусе 500 км от скважины, расположенной на Душанбинском полигоне, содержание гелия изменялось в небольших пределах. Рост содержаний He с последующим снижением в конце сентября — начале октября предшествовали землетрясениям
	Газли, 17 мая 1976 г.	За 3—7 дней до землетрясения содержание He в изученных водах понижалось
Углекислота	То же	Снижение концентраций CO_2 в подземных водах за 13—20 дней до землетрясения
	Дагестан, 14 мая 1970 г.	Перед землетрясением снижение количества CO_2 в р-не Талги и резкое повышение в Заузенбаше
Хлор-ион	Анапа, 1966 г., Сочи, 1970 г.	За несколько дней до землетрясений содержание хлор-иона в подземных водах увеличилось в 2—4 раза
	Дагестан, 1970 г.	Перед землетрясением наблюдался 5-кратный рост содержания хлоридов в воде из скв. в р-не Грозного, расположенной в 80 км от эпицентра
Общая минерализация и удельная электропроводность	То же	Возрастание этих показателей перед землетрясением
Фтор	Газли, 1976 г.	Снижение концентрации фтора перед землетрясением в водах глубоких горизонтов по скважинам Восточно-Ферганского полигона
$^{40}Ar/^{36}Ar$	Дагестан, 1970 г.	За 1,5 сут до землетрясения наблюдался рост изотопного отношения аргона
Комплекс показателей (CO_2 , Rn , F)	Газли, 1976 г.	Аномальные изменения за несколько дней до землетрясения концентраций углекислоты, радона и фтора в воде из скв. Восточно-Ферганского полигона

наиболее перспективно использовать комплекс гидрогеохимических показателей, т. е. газовый, ионно-солевой и изотопный состав подземных вод. В свою очередь, эти данные следует увязывать с другими геологическими и гидрогеологическими показателями. Только на пути комплексного учета всех предвестников землетрясений можно решать эту сложную научную и практическую задачу.

Контрольные вопросы

1. На каких теоретических положениях основаны гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых?
2. Как обрабатываются данные гидрогеохимических поисков? Назовите принципы и методы интерпретации гидрохимических аномалий рудных месторождений.
3. Какие данные гидрогеохимии используются при оценке перспектив нефтегазоносности территорий?
4. Почему гидрогеохимические показатели используются для прогноза землетрясений? Назовите их.

Глава 14

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОХРАНЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

14.1. ОХРАНА ПРИРОДЫ — ВАЖНЕЙШАЯ ЗАДАЧА ЧЕЛОВЕЧЕСТВА

В 1988 г. советская и мировая научная общественность широко отмечала 125-летие со дня рождения величайшего естествоиспытателя и мыслителя XX в. В. И. Вернадского. Ему принадлежит совершенно новое толкование биосферы Земли, введение понятия о ноосфере и развитие представлений о человечестве, как мощной геологической силе. В своих трудах он убедительно показал все возрастающее влияние человеческой деятельности на природу, все большее вмешательство человека в природные равновесия. Он ввел понятие о геологической роли человека. В одной из своих последних работ «Несколько слов о ноосфере», опубликованной в 1944 г., В. И. Вернадский писал: «Человечество, взятое в целом, становится мощной геологической силой. И перед ним, перед его мыслью и трудом, становится вопрос о перестройке биосферы в интересах свободно мыслящего человечества как единого целого. Это новое состояние биосферы, к которому мы, не замечая этого, приближаемся, и есть ноосфера» [4, с. 328].

Ноосфера (от греч. «ноос» — разум), по В. И. Вернадскому, представляет собой высшую стадию биосферы, ее качественно новое состояние, когда она преобразуется коллективным разумом и трудом человечества в интересах гармонического развития общества и природы. В. И. Вернадский считал, что в

геологической истории биосферы перед человечеством открывается огромное будущее, но при условии, что если оно не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление. Возникновение ноосферы означает, что решающим фактором сохранения и разумного преобразования биосферы становится человек, который сам являясь частью природы, должен действовать в биосфере в соответствии с ее законами, а не вопреки им. В настоящее время наступает такой этап развития биосферы, что человечество должно взять на себя ответственность за дальнейшую эволюцию Земли.

В. И. Вернадский в своих трудах о биосфере и ноосфере обращает внимание на все возрастающую антропогенную нагрузку на природу, на необходимость соизмерять воздействие на природу с ее возможностями. Следуя этим взглядам гениального ученого, человек должен научиться соизмерять свои действия с возможностями биосферы, изменять ее характеристики не в ущерб, а на благо человечества.

В связи с этим чрезвычайно важно обратить внимание на вновь возникшую проблему критических значений, допустимых нагрузок на природу, превысив которые можно положить начало необратимым процессам, которые могут привести биосферу в совершенно новое квазистабильное состояние. И нельзя предсказать, будет ли это новое состояние биосферы пригодно для жизни на Земле. Академик Н. И. Моисеев считает эту проблему определения критических значений антропогенных нагрузок важнейшей проблемой, стоящей перед человечеством. Он считает также, что пришло время разработки международной научной программы, открытой для всех ученых мира, программы приобретения новых, нетрадиционных знаний, необходимых для обеспечения коэволюции человека и биосферы.

14.2. ВИДЫ ПОСЛЕДСТВИЙ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГЕОЛОГИЧЕСКУЮ СРЕДУ

В 1935 г. акад. А. Е. Ферсман, отмечая все возрастающее техническое воздействие человека на литосферу, ввел понятие *техногенез*, под которым понимал совокупность химических и технических процессов, вызванных деятельностью человека и приводящих к перераспределению химических масс земной коры.

В последние годы в геологической (особенно, инженерно-геологической) литературе стал широко использоваться термин «геологическая среда». Под *геологической средой* понимается вещество в твердом, жидком и газообразном состояниях, слагающее твердую оболочку Земли; в нее входят также подземные воды. Геологическая среда — это природная динамиче-

ская система, изменяющаяся под действием протекающих в ней процессов. Процессы, вызванные человеческой деятельностью, называются *техногенными*. Под ними понимаются процессы изменения геологической среды, вызванные горнодобывающей, градостроительной, инженерной, коммунальной, водохозяйственной, сельскохозяйственной и другой деятельностью человека. В процессе взаимодействия человека с геологической средой, т. е. между искусственными и естественными объектами Земли возникает сложная природно-техногенная геосистема (ПТГ). К искусственным подсистемам (элементам) ПТГ относятся разнообразные наземные и подземные сооружения, водохранилища, каналы, горные выемки, нефте-, газо-, водозаборы или существенно измененные деятельностью человека природные объекты.

Последствия техногенного воздействия на геологическую среду весьма разнообразны. Среди них выделяются следующие.

Минералогические последствия, связанные с истощением ресурсов полезных ископаемых, вовлечением в сферу производства новых видов минерального сырья, изменением технологии разработки месторождений и др. Так например, человек в древности добывал только 18 химических элементов, в XVII в. — 25, XVIII в. — 29, XIX в. — 47 и в XX в. — более 80. Среднее содержание металла в рудах с 1935 по 1970 г. снизилось для меди от 2,1 до 0,6%, для свинца от 2,7 до 0,6%, для цинка от 4,6 до 4%, для олова от 1,2 до 0,15%. В последние годы, помимо шахтного и карьерного способов разработки месторождений, применяется метод подземного выщелачивания без выемки руд и пустой породы.

Геохимические последствия заключаются в рассеянии веществ и соединений, нарушении водно-солевого баланса, изменении окислительно-восстановительных условий. Особо опасно рассеяние радиоактивных, сернистых соединений, ртути, нефти и нефтепродуктов, детергентов, синтетических веществ.

Гидрогеологические последствия наблюдаются чрезвычайно широко в горнодобывающих районах в связи с водопонижением при разработке месторождений полезных ископаемых, в районах действия крупных водозаборов (понижение уровней подземных вод, уменьшение напоров). Мелиорация земель приводит к подтоплению территорий, заболачиванию, засолению, переосушению; захоронение промышленных отходов в глубокие горизонты — к изменению фильтрационных свойств пород, загрязнению подземных вод и др. Серьезные гидрогеологические последствия наблюдаются на территориях городов и крупных промышленных центров. Здесь образуются зоны подпора или депрессионные воронки, изменяются обла-

сти питания и разгрузки, пути и скорости фильтрации подземных вод, нарушается сложившееся взаимодействие поверхностных и подземных вод. Наблюдается загрязнение подземных вод, которые часто перестают служить источником питьевого водоснабжения. Например, пьезометрические уровни некоторых эксплуатируемых водоносных горизонтов понизились до следующих величин: Лондон на 100 м, Киев — 65 м, Москва — 110 м, Ленинград — 60 м. В то же время в других городах наблюдается подтопление отдельных участков в следующих размерах: Запорожье до 30 м, Ростов-на-Дону 10—20 м, Одесса 10—15 м, Кривой Рог 6—18 м, Тбилиси 8 м, Саратов 4—6 м, Мелитополь 3—7 м и т. д. Подтопление городских территорий стало острой градостроительной проблемой. С изменением гидрогеологических условий в городах тесно связано развитие карста, суффозии, оползней, просадок лёссовых грунтов, набухания, заболачивания, засоления, подтопления.

Гидротехническое строительство приводит также к существенным гидрогеологическим последствиям. Например, при создании водохранилищ на прилегающих территориях повышается уровень подземных вод, изменяются скорость и направление их потока. Это в свою очередь вызывает развитие инженерно-геологических процессов.

Инженерно-геологические последствия проявляются в усилении или ослаблении экзогенных и криогенных процессов (оползни, суффозия, карст, просадки, сели, наледи и т. д.).

Геоморфологические последствия. В настоящее время за 1 год перемещается горной массы больше, чем за 100 лет XIX в. Общая масса вещества, перерабатываемого на поверхности земли человеком, включая все виды строительства, добычу полезных ископаемых, распашку сельскохозяйственных земель, оценивается в 20 млрд т/год, что соизмеримо с масштабами природных денудационных процессов. Создаются техногенные ландшафты. Крупные откачки подземных вод, нефти, разработка угля без закладки приводят к оседанию земной поверхности: в Мехико за 20 лет общее понижение поверхности Земли составило 7 м, скорость оседания земли составляет, мм/год: в Токио 60, в г. Осака от 110 до 200, в г. Лос-Анджелес 200, в Калифорнии на Уилмингтонском нефтяном месторождении поверхность понизилась до 9 м.

Геотермические последствия связаны с изменением структуры водно-теплового баланса.

Геофизические последствия проявляются в виде наведенных физических полей, блуждающих токов, сейсмических и звуковых волн и др.

Изучение природно-техногенных геосистем — основа для познания гидрогеохимических процессов, протекающих в на-

рушенных деятельностью человека условиях. Практически все из названных последствий техногенного воздействия на геологическую среду приводят к изменению состава, состояния и свойств подземных вод.

При понижениях уровней подземных вод, вызванных любыми причинами, нарушается геохимическое равновесие, усиливаются окислительные процессы, изменяется рН, Eh и состав подземных вод. При изменениях соотношений напоров в водоносных горизонтах активизируются перетоки подземных вод, чаще всего усиливается разгрузка более минерализованных вод нижних горизонтов в верхние, в связи с чем в них вода становится более минерализованной. При водохозяйственной деятельности, при проведении гидромелиоративных мероприятий изменяется режим подземных (особенно грунтовых) вод и водно-солевой баланс. Применение удобрений на сельскохозяйственных угодьях приводит к региональным загрязнениям грунтовых вод нитратами и другими компонентами.

Примеры. 1. В результате осушения горных выработок сульфидных месторождений формируются кислые сульфатные воды, обогащенные микрокомпонентами.

Медноколчеданное месторождение Худес у подножья Эльбруса:

$Fe^{2+} 1736, Fe^{3+} 280, Al 11 M_{9,9} \frac{SO_4 100}{Fe 45 Na 32} pH 2,2;$

Eh + 787 мВ.

Медноцинковое месторождение Левиха на Среднем Урале:

$Fe^{2+} 782, Fe^{3+} 2904, Al 600, Cu 960, Zn 3800$

$M_{35,9} \frac{(SO_4 + H_2SO_4) 100}{Fe 35 Mg 26 Ca 16 Al 13 Cu 6} pH 2,4;$

Eh + 450 мВ.

2. Один из старейших металлургических ленинградских заводов в течение более 150 лет сбрасывал на своей территории через сбросные устройства сточные воды, обогащенные тяжелыми металлами и сульфатами. С 1967 г. в пресных грунтовых водах I водоносного горизонта на площадке завода было зафиксировано возрастание сульфат-иона до 3 г/л и более, железа до 618 мг/л, цинка до 118 мг/л и меди до 59 мг/л. Гидрогеохимические исследования выяснили причину такого резкого изменения состава воды. Оказалось, что при просачивании сточных вод в первый водоносный горизонт, представленный заторфованными песками, супесями и насыпным слоем, в нем в течение всего времени существования завода происходил процесс образования техногенного сульфидного оруденения по схеме: $Me SO_4 + 2C_{орг} = Me S + 2CO_2$.

Это стало возможно в силу того, что водоносный горизонт представлял собой восстановительный и сорбционный барьеры из-за наличия в нем торфянистых прослоев мощностью 0,4—3 м, залегающих на глубине 1,2—5 м. В этих торфянистых пропластках под уровнем грунтовых вод и образовывались искусственные сульфидные минералы.

В связи с понижением уровня грунтовых вод в процессе строительных работ на заводе и выводом торфянистых прослоев под воздействие кисло-

рода воздуха и инфильтрующихся кислородсодержащих дождевых вод начался процесс окисления сульфидных минералов торфянистых прослоев и формирования в результате этого очагов обогащения грунтовых вод сульфатами и металлами: $MeS + O_2 \rightarrow Me^{2+} + O_4^{2-}$.

3. При строительстве Киевского метро применялся кессонный способ проходки тоннелей. Однако при этом не было учтено, что горные породы обогащены вкрапленностями и конкрециями сульфидов (пирита и халькопирита), которые в процессе горных работ (снижение уровней подземных вод, нагнетание воздуха) стали активно окисляться с образованием серной кислоты. Последняя затем причинила много неприятностей проходчикам в связи с сернокислотной агрессией металлических креплений тоннелей (железных тубингов).

14.3. ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД. ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

14.3.1. Существующие понятия

Загрязнение подземных вод — это вызванное хозяйственной деятельностью такое изменение их качества, которое привело или может привести к невозможности их использования в первоначальных целях. Из этого определения следует, что ухудшение качества подземных вод продуктивных водоносных горизонтов, происходящее при эксплуатации месторождений подземных вод вследствие перетеканий некондиционных вод из других водоносных горизонтов также надо рассматривать как загрязнения. Такое ухудшение качества подземных вод обычно является результатом нерациональной эксплуатации их месторождений и оно может быть ликвидировано при изменении нерационального режима эксплуатации на оптимальный.

Однако основным загрязнителем подземных вод являются так называемые сточные воды. Под *сточными водами* понимают воды, использованные для тех или иных производственных и коммунально-бытовых нужд и содержащие вещества, изменяющие первоначальный химический состав и физические свойства вод. Сточные воды подразделяются на неочищенные, недостаточно очищенные и нормативно-очищенные. В настоящее время далеко не все стоки являются очищенными. Основными загрязнителями подземных вод являются промышленные, животноводческие и коммунально-бытовые стоки. Важной составляющей загрязнений подземных вод являются также результаты внесения сельскохозяйственных удобрений и ядохимикатов на поля. В связи с этим в практике изучения загрязняющих веществ подземных вод выделяют промышленное, сельскохозяйственное и коммунально-бытовые виды загрязнений. В последние годы все более важным становится радиоактивное загрязнение подземных вод и в настоящее время оно выделяется в особый вид загрязнений. При оценке качества подземных вод, подвергшихся загрязнениям, используют перечень вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьево-

Таблица 14.1. Предельно допустимые концентрации нормируемых элементов в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Элемент	ПДК, мг/л	Класс опасности*	Элемент	ПДК, мг/л	Класс опасности
Барий Ba	0,1	2	Натрий Na	200	2
Бериллий Be	0,0002	1	Никель Ni	0,1	3
Бор B	0,5	2	Ниобий Nb	0,01	2
Бром Br	0,2	2	Ртуть Hg	0,0005	1
Ванадий V	0,1	3	Свинец Pb	0,03	2
Висмут Bi	0,1	2	Селен Se	0,001	2
Вольфрам W	0,05	2	Стронций Sr	7,0	2
Железо Fe	0,3	3	Сурьма Sb	0,05	2
Кадмий Cd	0,001	2	Таллий Tl	0,0001	1
Кобальт Co	0,1	2	Теллур Te	0,01	2
Кремний Si	10,0	2	Титан Ti	0,1	3
Литий Li	0,03	2	Фосфор P (элементарный)	0,0001	1
Марганец Mn	0,1	3	Фтор F	1,5	2
Медь Cu(II)	1,0	3	Хром Cr(VI)	0,1	3
Молибден Mo	0,25	2	Хром Cr(III)	0,5	3
Мышьяк As	0,05	2	Цинк Zn	1,0	3

* Классы опасности: 1 — чрезвычайно опасные; 2 — высокоопасные; 3 — опасные; 4 — умеренно опасные.

го и культурно-бытового использования. Число вредных веществ, нормируемых в этом перечне, непрерывно увеличивается вследствие усложнения химического состава стоков загрязняющих веществ. В настоящее время число нормируемых в СССР вредных веществ составляет уже более 1300 наименований. ПДК отдельных химических элементов, из этого перечня, приведены в табл. 14.1.

Этот перечень нормирует концентрации далеко не всех химических элементов, обнаруживаемых в загрязненных подземных водах. В этих водах современными аналитическими средствами обнаруживают весьма большое число химических элементов, при этом их максимальные концентрации могут быть чрезвычайно значительными (рис. 14.1).

14.3.2. Общие свойства основных видов загрязнений подземных вод

Промышленное загрязнение несет весьма большое число неорганических и органических веществ. Среди них находятся как макрокомпоненты (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , F^- и др.), так и очень многие микрокомпоненты (Cu, Zn, Pb, Mn, Be, Cd, Co, As, Nb, Se и т. д.). Важной составной частью промышленных стоков являются неорганические и органические вещества, не свойственные естествен-

1	I						VII	VIII			
	II	III	IV	V	VI	H	He				
2	Li <i>п</i>	Be <i>в, л</i>	B <i>п · 100</i>	C <i>п · 1000</i>	N <i>п · 1000</i>	O	F <i>п · 1000</i>	Ne			
3	Na <i>п · 10000</i>	Mg <i>п · 1000</i>	Al <i>п · 100</i>	Si <i>п · 1000</i>	P <i>п · 10</i>	S <i>п · 1000</i>	Cl <i>п · 10000</i>	Ar			
4	K <i>п · 100</i>	Ca <i>п · 1000</i>	Sc <i>0,0 п</i>	Ti <i>п</i>	V <i>0,0 п</i>	Cr <i>п</i>	Mn <i>п · 10</i>	Fe <i>п · 1000</i>	Co <i>п · 10</i>	Ni <i>п · 10</i>	
	Cu <i>п · 10</i>	Zn <i>п · 100</i>	Ga <i>п</i>	Ge <i>0,0 п</i>	As <i>п · 10</i>	Se <i>0, п</i>	Br <i>п · 10</i>	Kr			
5	Rb <i>п · 10</i>	Sr <i>п · 100</i>	Y <i>0,0 п</i>	Zr <i>0,0 п</i>	Nb <i>0, п</i>	Mo <i>п · 10</i>	Tc	Ru <i>0,00 п</i>	Rh	Pd	
	Ag <i>0,00 п</i>	Cd <i>0, п - п</i>	In <i>0,00 п</i>	Sn <i>0,0 п</i>	Sb <i>0, п</i>	Te <i>0,0 п</i>	I <i>п · 10</i>	Xe			
6	Cs <i>п</i>	Ba <i>п · 10</i>	La <i>0, п</i>	Hf <i>0,00 п</i>	Ta <i>0,00 п</i>	W <i>0, п</i>	Re <i>0,00 п</i>	Os	Ir	Pt	
	Au	Hg <i>0,0 п</i>	Tl <i>0,0 п</i>	Pb <i>п · 10</i>	Bi <i>0, п</i>	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra <i>п · 10⁹</i>	Ac	Ku							

ЛАНТАНОИДЫ

Ce <i>0, п</i>	Pr <i>0,00 п</i>	Nd <i>0,00 п</i>	Pm	Sm <i>0,00 п</i>	Eu <i>0,00 п</i>	Gd <i>0,00 п</i>	Tb <i>0,00 п</i>	Dy <i>0,00 п</i>	Ho	Er	Tm	Yb <i>0,00 п</i>	Lu
-------------------	---------------------	---------------------	----	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	----	----	----	---------------------	----

АКТИНОИДЫ

Th <i>0,0 п</i>	Pa	U <i>п</i>	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
--------------------	----	---------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Рис. 14.1. Порядок максимальных содержаний химических элементов, обнаруживаемых в загрязненных подземных водах, мг/л.

Штриховкой выделены элементы, обнаруживаемые в загрязненных подземных водах

ным процессам формирования химического состава подземных вод. Среди неорганических веществ известны цианиды, роданиды и др., а среди органических веществ — нефтепродукты, хлороформ, ацетон, фенолы, различные поверхностно-активные вещества и др. Количество этих веществ в сточных водах может достигать внушительных (до нескольких граммов на литр) концентраций.

Промышленное загрязнение в подземные воды при фильтрации сточных вод попадает из накопителей, хвосто- и шламохранилищ. Часто уже атмосферные осадки, питающие речные и неглубоко залегающие подземные воды, бывают загрязнены газодымовыми выбросами и продуктами испарения с поверхности полей фильтрации и накопителей сточных вод и отходов. В настоящее время в атмосферных осадках промышленных районов концентрации As, Se, Sb, Cr, V, Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, Hg, Ni и ряда других элементов уже в десятки и сотни раз превышают их фоновые концентрации. Более того, в некоторых регионах становятся постоянными «кислые дожди» с $pH < 4$ и очень высокими концентрациями многих элементов. Такие осадки существенно изменяют химический состав подземных вод и делают их непригодными для хозяйственно-

питьевого использования. Нередко имеют место утечки сточных вод и технологических растворов из коммуникаций и цехов, из мест складирования химического сырья. Например, утечки стоков из гальванических цехов содержат цианиды, Ni, Sn, Cu, Cr, Cd. Опасны утечки при авариях трубопроводов. Достаточно крупным источником загрязнений подземных вод в настоящее время является работа автомобильного транспорта. Изучение временных изменений химического состава грунтовых вод вдоль шоссежных дорог показало прогрессирующее увеличение в них концентраций ряда токсичных компонентов, особенно свинца, соединений азота.

Сельскохозяйственное загрязнение связано с выносом из почвы дождевой или ирригационной водой ядохимикатов и удобрений. Много неприятностей доставляют стоки от животноводческих комплексов, ферм, птицеферм и др. Загрязнения подземных вод такими стоками приводят к увеличению в них содержания различных соединений азота, фосфора, хлора, различных органических веществ. На участках утечки в подземные воды силосных стоков возрастают концентрации NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , H_2S , фенолов и других органических веществ (особенно органических кислот). Прогрессирующее загрязнение подземных вод отходами животноводства и силосными стоками обычно ведет к закономерному снижению их окислительно-восстановительного потенциала. Причина заключается в том, что происходит активное окисление органических веществ, содержащихся в стоках, кислородом подземных вод. В результате концентрация кислорода в подземных водах уменьшается и соответственно уменьшается их окислительно-восстановительный потенциал. В связи с этим среди соединений элементов, имеющих переменную валентность в таких подземных водах преобладают соединения низшей степени окисленности: среди соединений азота это NH_4^+ и NO_2^- , среди соединений фосфора — разные формы P(III), среди соединений железа — Fe^{2+} и т. д. При снижении окислительно-восстановительного потенциала все эти формы резко увеличивают свои концентрации и выводят подземные воды из разряда кондиционных. Более того, снижение окислительно-восстановительного потенциала (до значений менее 100 мВ) способствует деятельности сульфатредукцирующих микроорганизмов и это приводит к переводу сульфатных форм серы в сульфидные, в результате чего начинается сероводородное заражение подземных вод. Таким образом, часть железа из подземных вод удаляется вследствие образования гидротроилита $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (это придает черный цвет породам, вмещающим загрязненные грунтовые воды).

Важнейшей причиной сельскохозяйственных загрязнений является внесение на поля различных удобрений и ядохимика-

тов (пестицидов). Значительная часть соединений азота, фосфора, калия, вносимых с этими удобрениями, не усваивается растениями и уходит в подземные воды. В результате этого в сельскохозяйственных регионах прогрессирует увеличение в подземных водах концентраций NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , K^+ , Cl^- , P(III, V) . Вследствие внесения калийных удобрений в ряде регионов (Украина, Белоруссия, Подмосковье) в подземных водах верхних горизонтов происходит прогрессирующее изменение соотношений между натрием и калием в сторону калия. Уже известны случаи, когда величина Na/K в грунтовых водах становится менее единицы.

Особо важной проблемой сельскохозяйственных загрязнений подземных вод является загрязнение их пестицидами. В течение многих лет в связи с использованием их в сельскохозяйственном производстве непрерывно нарастает их концентрация в подземных водах, особенно в южных регионах.

Коммунально-бытовое загрязнение обычно носит локальный характер. Оно попадает в подземные воды через поля фильтрации, где скапливаются фекальные и хозяйственно-бытовые воды, а также в результате утечек бытовых стоков из коммунальной сети и т. д.

Такое загрязнение чаще всего связано с бактериальным и органическим загрязнениями, так как в воду попадают бактерии (иногда болезнетворные) и поверхностно-активные вещества (ПАВ), входящие в состав синтетических моющих средств. В целом при бытовом загрязнении может возрасти минерализация воды, общая жесткость, концентрации NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_2 фосфора, органических веществ. Коммунально-бытовые стоки содержат много неокисленных органических веществ, поэтому в подземных водах, куда поступают эти стоки, уменьшаются концентрации кислорода, вплоть до полного его исчезновения и соответственно снижается величина окислительно-восстановительного потенциала этих вод. В связи с этим важным свойством подземных вод, загрязненных коммунально-бытовыми стоками, является преобладание в них переменновалентных соединений в низших формах окисления. Так, среди соединений азота в них широко распространены NH_4^+ , и NO_2^- , среди соединений фосфора P(III) среди соединений железа — Fe^{2+} .

14.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

14.4.1. Соединения азота

Увеличение концентраций соединений азота в подземных водах — одна из важнейших и критических проблем современного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Едва ли не в

каждой стране мира известны подземные воды, содержащие повышенные (т. е. превышающие ПДК) концентрации NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , делающие их непригодными для хозяйственно-питьевого использования. Источниками соединений азота для подземных вод являются азотные сельскохозяйственные удобрения, отходы животноводства, коммунально-бытовые стоки, стоки промышленных предприятий. Значимость этих источников различна в различных районах, но в большинстве из них основной причиной увеличения концентраций азотных соединений в подземных водах являются сельскохозяйственные азотные удобрения. Аммиачные и нитратные удобрения в своем составе содержат 15—50% азота, при этом установлено, что из вносимых на поля удобрений 30—60% азота не усваивается растениями, а уходит в подземные воды путем инфильтрации через зону аэрации. В связи с этим во многих регионах мира концентрации азота в подземных водах непрерывно увеличиваются. Уже известно, что подземные воды в экстремальных случаях могут содержать NO_3^- до 10 г/л, NH_4^+ 15 г/л, NO_2^- сотни миллиграммов на литр.

Это намного порядков превышает ПДК азота в подземных водах. В результате возникают обширные гидрогеохимические и биогеохимические провинции, характеризующиеся повышенными содержаниями различных соединений азота в подземных водах и возникновением среди населения различных заболеваний, связанных с избыточным потреблением этих соединений.

Рассмотрим химические свойства азота, определяющие возможность его накопления в подземных водах.

1. Азот — элемент с переменной валентностью. В геохимических системах его валентность может приобретать значения —3; 0; +1; +2; +3; +5. Это определяет многообразие его вероятных форм в подземных водах. В растворенном состоянии азот может находиться в подземных водах в виде газов NH_3 , N_2 ; анионов азотной (NO_3^-), и азотистой (NO_2^-) кислот, катиона NH_4^+ .

2. Газы, образуемые азотом, имеют хорошую растворимость, при этом максимальную растворимость имеет NH_3 (при 20°C 526 г/кг). Аммиак и двуоксид азота могут активно химически взаимодействовать с водой. Так, образующийся в ряде промышленных производств диоксид азота NO_2 реагирует с водой атмосферных осадков по схеме $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$, при этом дальнейшая диссоциация образующихся кислот приводит к снижению pH этих осадков и формированию так называемых кислых дождей. Аммиак NH_3 при химическом взаимодействии с водой $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ образует аммонийный ион NH_4^+ . При этом, поскольку в ходе реакции образуется OH^- , увеличивается pH среды.

3. Нитрат NO_3^- и нитрит NO_2^- образуют хорошо растворимые соединения с ведущими катионами химического состава подземных вод. Так, растворимость $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, NaNO_3 , NaNO_2 в воде равна соответственно 1288, 845, 876 и 829 г/кг. Хорошо растворимы также соединения NH_4^+ с ведущими анионами химического состава подземных вод. Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4HCO_3 в воде равна соответственно 754, 375, 217 г/кг. Значительные растворимости соединений нитратов и нитритов с ведущими катионами подземных вод, а также соединений аммония с ведущими анионами подземных вод, означают, что: а) ни один компонент химического состава подземных вод не может ограничивать накопление NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ в этих водах и поэтому должно существовать увеличение их содержаний при концентрировании подземных вод; б) образование химических соединений при взаимодействии NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ с веществом подземных вод и пород в реальных условиях формирования химического состава маломинерализованных хозяйственно-питьевых вод невозможно.

Единственный путь осаждения этих соединений в твердую фазу — сорбционный. Но NO_3^- и NO_2^- в реальных природных условиях формирования маломинерализованных вод не могут активно участвовать в тех сорбционных процессах, которые имеют значение в гидрогеохимических системах. Причина заключается в том, что основными сорбентами в среде формирования подземных вод являются мелкодисперсные глинистые образования. Но эти образования при $\text{pH} > 2-3$ имеют отрицательный заряд и сорбировать NO_3^- и NO_2^- не могут. Наоборот, катион NH_4^+ может активно сорбироваться этими мелкодисперсными глинистыми образованиями. В соответствии со своими энергиями гидратации, одновалентные катионы, присутствующие в подземных водах по своей способности сорбироваться образуют следующий ряд: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Этот ряд означает, что в сорбционных процессах NH_4^+ более активен, чем Na^+ и K^+ и он способен их вытеснять при ионном обмене.

4. Поскольку азот является элементом с переменной валентностью и образует формы, в которых он находится в различных валентных состояниях, в подземных водах соединения азота образуют окислительно-восстановительные системы. Окисленной формой служит NO_3^- (валентное состояние азота +5), восстановленными NH_3^0 и NH_4^+ (валентное состояние азота -3). Соединение NO_2^- (валентное состояние азота +3) по отношению к NO_3^- является промежуточной восстановленной формой, а по отношению к NH_3^0 и NH_4^+ — окисленной. Все ступени перехода в системе разновалентных форм азота происходят в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

Окислительно-восстановительные трансформации соединений азота под влиянием микробиологических процессов рассмотрены в главе 6. Следует иметь в виду, что происходящие под влиянием деятельности микроорганизмов окислительные и восстановительные преобразования форм азота в подземных водах не являются полностью обратимыми. Но для нас важнее не эта «необратимость», а то, что микробиологическое восстановление и окисление происходят только в определенных Eh—pH условиях и это определяет закономерную приуроченность разных форм азота только к определенным Eh—pH состояниям подземных вод. Eh—pH диаграмма соединений азота и положение на ней различных геохимических типов подземных вод показаны на рис. 14.2.

Из данных, приведенных на рис. 14.2 следует, что в околонейтральных подземных водах при Eh более 200 мВ преобладает NO_3^- , а при меньших Eh— NH_4^+ . Это означает, что в подземных водах должно существовать закономерное изменение форм азота в зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала. На рис. 14.3 показано как увеличиваются концентрации NO_3^- в подземных водах с ростом их Eh и как повышаются концентрации NH_4^+ по мере его снижения.

Рассмотренные особенности химии и геохимии азота определяют закономерное зональное распределение форм и концентраций азота в подземных водах. В связи с тем, что растворимость соединений нитратов и нитритов с основными катионами химического состава подземных вод велика, всегда происходит увеличение концентраций этих анионов с ростом минерализации подземных вод, особенно в случае испарительного концентрирования этих вод. Последнее определяет формирование горизонтальной зональности концентраций нитратов в грунтовых водах. Эта зональность выражается в том, что при прочих равных условиях в сельскохозяйственных районах существует закономерное увеличение концентраций нитратов при переходе от увлажненных районов гумидной зоны к засушливым районам аридной зоны. В связи с этим в сельскохозяйственных районах аридной зоны Средней Азии региональные фоновые концентрации нитратов обычно составляют единицы миллиметров на литр, при этом обнаруживается положительная корреляционная связь между концентрациями нитратов и хлора. Основная причина такой горизонтальной климатической зональности распределения соединений азота заключается в испарительном концентрировании грунтовых вод верхних горизонтов. Это общее явление, характерно для сельскохозяйственных районов аридной зоны.

В связи с таким поведением соединений азота в подземных водах существуют различные виды их распределений в грунтовых водах гумидной и аридной зон. Для грунтовых вод гу-

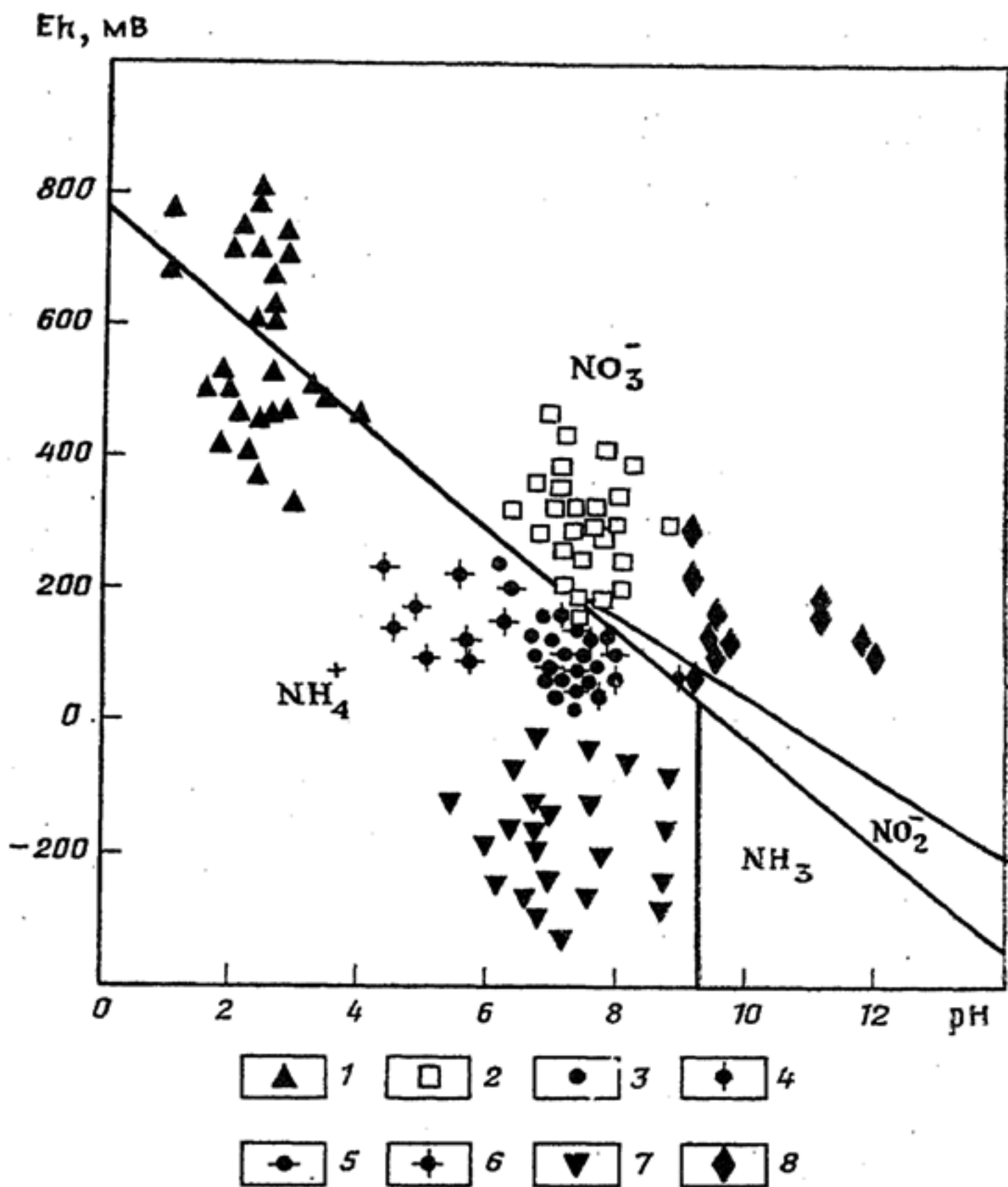


Рис. 14.2. Eh—pH диаграмма соединений азота и расположение фигуративных точек подземных вод с повышенными содержаниями этих соединений: 1 — кислые стоки промышленных предприятий; 2 — грунтовые воды сельскохозяйственных территорий, удобряемых минеральными удобрениями; 3 — околонеутральные стоки промышленных предприятий, содержащие неокисленные органические вещества; 4 — грунтовые воды, загрязненные органическими удобрениями; 5 — стоки животноводческих комплексов; 6 — подземные воды глубоких горизонтов нефтегазоносных структур; 7 — сульфидные стоки промышленных предприятий; 8 — щелочные аммонийные стоки промышленных предприятий

мидной зоны в региональном отношении характерны фоновые концентрации соединений азота менее ПДК. Их высокие концентрации в этой зоне являются локальными, они приурочены только к участкам и зонам интенсивного использования азотных удобрений, промышленных, коммунальных и животноводческих загрязнений, при этом часто в связи с высокой интенсивностью водообмена концентрации нитратов в грунтовых водах этих участков не достигают ПДК. Совершенно иная картина наблюдается в аридной зоне. Здесь общий фон концентраций нитратов в подземных водах в связи с их повышенной минера-

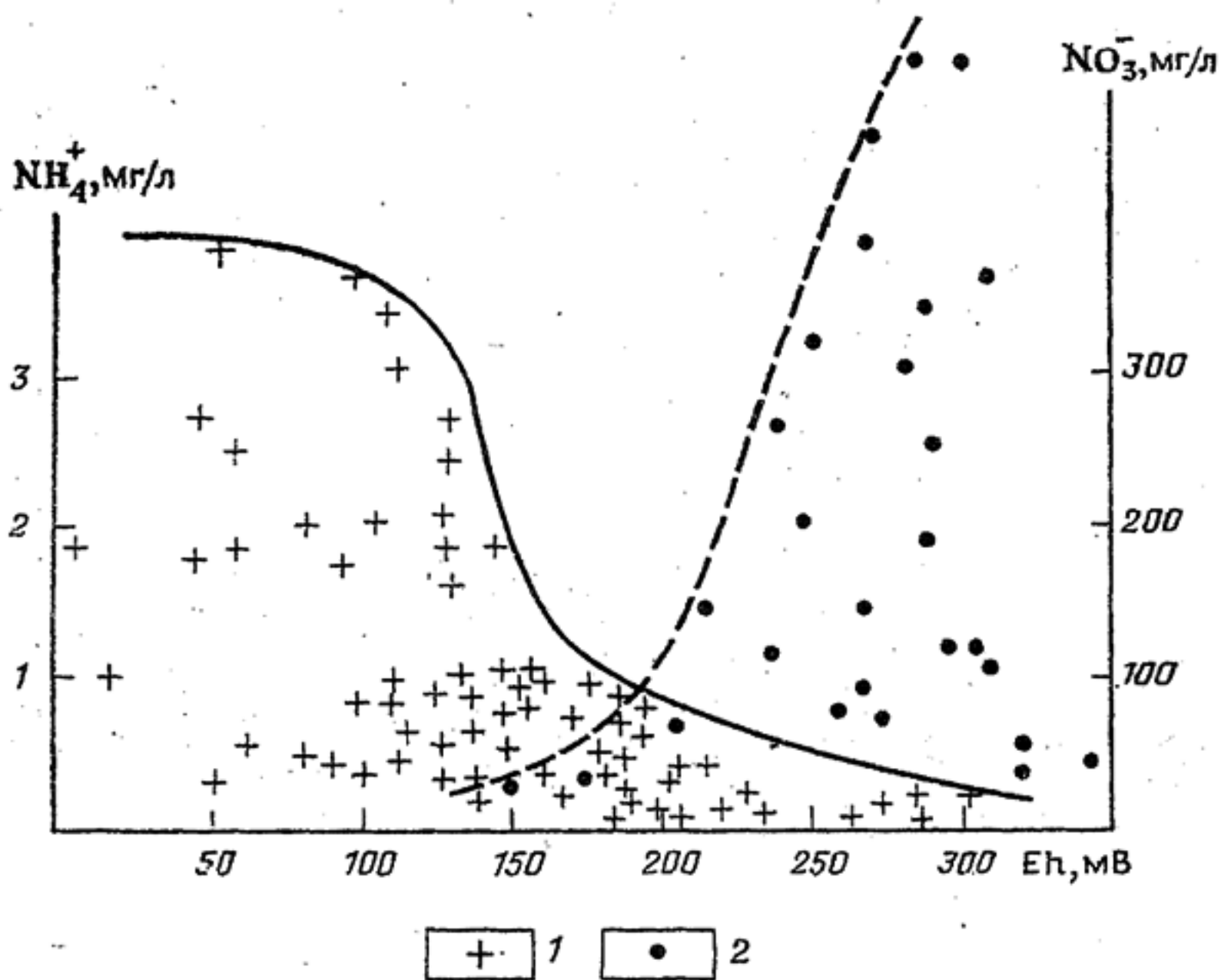


Рис. 14.3. Изменение концентраций NH_4^+ (1) и NO_3^- (2) в подземных околонейтральных водах в зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала (по В. П. Закутину)

лизацией уже увеличен. Поэтому внесение больших масс удобрений достаточно часто приводит к превышению концентраций нитратов над ПДК.

Существует и вертикальная зональность распределений форм и концентраций азота в подземных водах. При постоянно высоких (более +200—250 мВ) значениях окислительно-восстановительного потенциала подземных вод существуют вертикальные изменения концентраций NO_3^- с глубиной. На современном временном этапе нитратного загрязнения максимум концентрации нитратов приурочен к самым верхним горизонтам грунтовых вод. Все высокие концентрации нитратов обычно чаще обнаруживаются в грунтовых водах до глубины 10 м. Такое распределение концентраций нитратов в грунтовых водах в сущности является отражением распределений соединений азота в твердой фазе верхних горизонтов. Известно, что максимум содержания азота в почвах и корах выветривания обнаруживается до глубины 3 м. Но последнее время характеризуется возрастающим продвижением фронта загрязнения подземных вод соединениями азота на глубину.

Специальные исследования динамики нитратов в зоне аэрации показали, что скорость движения их повышенных концент-

раций составляет 1—5 м/год. Поэтому во многих регионах, где уже длительное время используются азотные удобрения, высокие концентрации нитратов наблюдаются уже на глубине 60—100 м, при этом в ряде регионов высокими концентрациями нитратов обладают не только грунтовые воды, но и воды напорных водоносных горизонтов.

Если в геохимическом разрезе подземных вод существует изменение их окислительно-восстановительных состояний, то происходит соответствующее закономерное изменение миграционных форм и концентраций азота. Различают два типа таких вертикальных изменений миграционных форм и концентраций азота — прямой и обратный. *Прямой тип* изменения миграционных форм азота наблюдается в тех случаях, когда азотные удобрения поступают в гидрогеохимическую систему, характеризующуюся прямой окислительно-восстановительной зональностью. В этом типе наблюдается изменение миграционных форм азота по обычной схеме $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$. В данном случае в верхних горизонтах подземных вод с высокими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала преобладают процессы нитрификации, а в нижних — нитратредукции и денитрификации. Трансформации форм азота в нижних горизонтах подземных вод в этом случае обычно ведут к резкому уменьшению в них суммарных концентраций азота, поскольку образование NH_4^+ ведет к сорбционному удалению азота из подземных вод в мелкодисперсную твердую фазу. *Обратный тип* изменения миграционных форм азота наблюдается при поступлении в подземные воды азотсодержащих неокисленных органических веществ. В этом случае кислород удаляется из подземных вод, в них формируется обратная окислительно-восстановительная зональность, когда верхние горизонты подземных вод имеют низкие положительные (или даже отрицательные) значения Eh, а нижние — высокие положительные (рис. 14.4). Вследствие этого происходит своеобразная инверсия миграционных форм азота и в верхних горизонтах грунтовых вод уже преобладает не NO_3^- , а NH_4^+ и NO_2^- . Это наиболее тяжелая в отношении качества подземных вод ситуация, так как последние формы обладают гораздо более высокой токсичностью, чем NO_3^- . Между тем известно, что в близповерхностных горизонтах грунтовых вод с низкими Eh концентрации NH_4^+ и NO_2^- могут достигать десятков миллиграммов на литр. Такие сложные в геохимическом и токсикологическом отношениях ситуации возникают в районах распространения коммунально-бытовых загрязнений и животноводческих стоков. Они возникают также в поселках, лишенных централизованной канализации. Близкие, а иногда и более угрожающие ситуации формируются там, где в подземные воды поступают стоки промышленных азотно-ту-

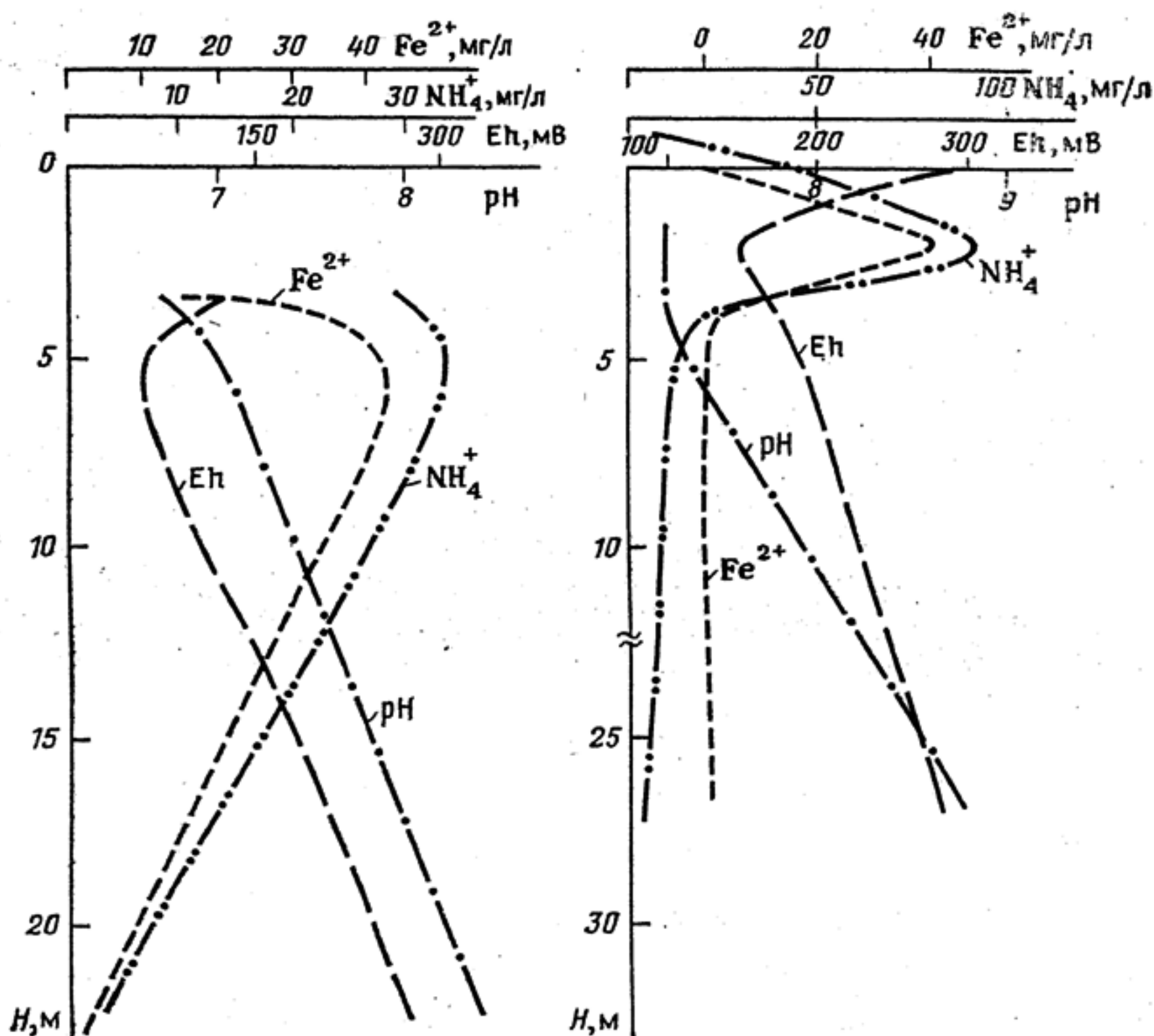


Рис. 14.4. Инверсионный тип окислительно-восстановительной зональности подземных вод на участках их загрязнения животноводческими стоками. Показано как изменяются концентрации NH_4^+ и Fe^{2+} в подземных водах с глубиной их залегания (по В. П. Закутину)

ковых предприятий. Известны экстремальные случаи, когда в подземных водах районов таких предприятий концентрации NH_4^+ увеличивались до 15 000 мг/л, при этом значения рН возрастали до 12, а окислительно-восстановительный потенциал уменьшался до +100 мВ и менее.

14.4.2. Пестициды

Применяемые химические средства защиты растений (ядохимикаты или пестициды) подразделяются на следующие виды в зависимости от их целевого назначения — гербициды (уничтожение сорняков), инсектициды (уничтожение насекомых), фунгициды (борьба с бактериальными заболеваниями растений), дифолианты (удаление листьев, главным образом на хлопчатнике). ПДК для различных представителей пестицидов находятся в интервале 0,002—0,1 мг/л.

Согласно химическим классификациям пестицидов среди них выделяют:

1) хлорорганические пестициды (ХОП), включающие ДДТ, ДДД, альдрин, дильдрин, линдан, хлордан, дибромэтан, полихлорпинен и др.

2) фосфорорганические пестициды (ФОП), включающие диазинон, диметоат, цитрон, дельнав и др.

3) карбоматы, тио-, дитиокарбоматы, включающие алдикарб, карбофуран и др.

Каждый пестицид имеет свое время распада. Например, многие фосфорорганические пестициды (ФОП) быстро (в течение нескольких суток) распадаются. Гораздо большее время требуется для распада большинства хлорорганических пестицидов, они могут сохраняться в почвах и водах в течение многих лет. Так ДДТ в почве может сохраняться в течение 20 лет и более. Во всем мире за 25 лет было внесено около 1,5 млн т ДДТ, но из них остались неразрушенными и сохранились в почвах, водах и растениях около 1 млн т.

Очень важно, что пестициды не являются консервативными веществами в подземных водах. Они активно участвуют во взаимодействиях с веществом подземных вод и пород. Главными из этих процессов взаимодействий являются гидролиз и сорбция. Многие пестициды в щелочной среде быстро гидролизуются и теряют свои свойства.

Наибольшую опасность представляют *хлорорганические пестициды*. Они медленно распадаются в результате геохимических и биологических процессов, но хорошо сорбируются породами зоны аэрации. В результате этого в районах систематического использования ХОП, эти пестициды сорбционно аккумулируются и сохраняются в зоне аэрации и эта зона становится мощным источником пестицидов для грунтовых вод. В таких районах содержание пестицидов в грунтовых водах могут быть очень велики. Максимальные из известных в настоящее время содержания хлорорганических пестицидов в грунтовых водах достигают уже нескольких миллиграммов на литр (полихлорпинен, дибромэтан и др.). В связи с тем, что хлорорганические пестициды медленно распадаются и сорбируются взвесью поверхностных потоков, заражение ими окружающей среды в настоящее время приобретает не только региональное, но и глобальное значение.

Фосфорорганические пестициды являются более консервативными. Они менее активно участвуют во взаимодействиях с веществом подземных вод и пород и быстрее выносятся из зоны аэрации. Содержания таких пестицидов в грунтовых водах могут быть также значительны ($n \cdot 10$ — $n \cdot 100$ мг/л). Но поскольку время их распада невелико, то они менее опасны, чем ХОП.

14.4.3. Нефть и нефтепродукты

Мировая добыча нефти достигает 3 млрд. т, при этом около 2% от нее теряется при транспортировке, авариях, из-за неполного сгорания топлива. ПДК для различных нефтей и нефтепродуктов для вод хозяйственно-питьевого назначения находятся в интервале 0,01—0,3 мг/л. Анализ литературных данных показывает, что современный фон по углеводородам в незагрязненных подземных водах находится на микро- и нанограммовом уровне, т. е. на несколько порядков ниже ПДК. Поэтому на качество воды могут влиять нефть и нефтепродукты, искусственно привнесенные в источник водоснабжения. Наиболее важные очаги загрязнения подземных вод нефтью и нефтепродуктами отмечаются в нефтедобывающих районах, на территориях нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, топлиохранилищ, автозаправочных станций, вдоль трасс магистральных нефтепроводов, железных и автомобильных дорог.

Основными миграционными формами нефтяных загрязнений в природных водах являются загрязнения в виде масляной фазы, а также растворенная, эмульгированная и адсорбированная на диспергированных частичках нефть или нефтепродукты.

Прежде всего, следует отметить, что отдельные фракции нефтей (керосин, бензин и др.) довольно хорошо растворимы в воде и характеризуются следующими величинами растворимости, мг/л: нефть 10—50, бензины 9—505, керосины 2—5, дизельное топливо 8—22. Но этим не исчерпывается тот набор компонентов, который присутствует в подземных водах, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Многие индивидуальные углеводороды, составляющие нефть и перечисленные ее фракции, сами по себе хорошо растворимы и поэтому в настоящее время в загрязненных подземных водах в растворенной форме обнаруживаются самые различные индивидуальные углеводороды и органические кислоты. Наиболее часто идентифицируют:

1) предельные углеводороды (их еще называют алканами, метановыми углеводородами, парафиновыми углеводородами). Это гомологический ряд, имеющий общую формулу C_nH_{2n+2} — в него входят метан, этан и многие другие соединения. Они хорошо растворимы: так растворимость метана составляет 24,4 мг/кг, этана — 60,4 мг/кг и т. д.;

2) ароматические углеводороды (класс углеводородов, содержащих в своем составе бензольные ядра). К ним относятся бензол, толуол, ксилол и другие, имеющие общую формулу C_nH_{2n-6} . Растворимость этих веществ хорошая, мг/кг: бензол 1780, толуол 515, ксилол 175 и т. д.

В подземных водах, загрязненных нефтью, обнаруживают также многие кислородсодержащие соединения и, в частности:

1) карбоновые кислоты (класс органических соединений, содержащих карбоксильную группу); это хорошо растворимые в подземных водах уксусная, муравьиная, салициловая и другие кислоты;

2) нафтеновые кислоты, являющиеся разновидностью карбоновых кислот;

3) фенолы и др.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что влияние загрязнения подземных вод нефтью и нефтепродуктами является чрезвычайно разнообразным. Более того, оценить все опасности этого влияния на качество подземных вод пока не всегда представляется возможным из-за сложности аналитического изучения этих веществ и их производных в подземных водах.

С неразработанностью аналитических методов связано отсутствие или недостаточность информации об уровнях поступления в водный раствор канцерогенных *полициклических ароматических углеводородов* (ПАУ) при загрязнении различными видами топлива в различной природной обстановке, о попадании в водные источники имеющихся в нефтепродуктах серу-, азот-, кислотсодержащих соединений. Очень мало данных о процессах трансформации нефтепродуктов в подземных водах. Между тем деградация особенно их высокомолекулярной части может сопровождаться появлением более токсичных и опасных для здоровья продуктов, чем исходные. Дело в том, что нефтепродукты (совместно с производствами переработки углей) являются поставщиками в окружающую среду ПАУ, важнейшее значение среди которых имеет канцероген — бензпирен. Его ПДК в воде хозяйственно-питьевого назначения составляет 0,005 мкг/л. Но в поверхностных и подземных водах районов нефтяных и коксохимических производств его содержания могут во много раз превышать эту цифру. Известны содержания бензпирена, достигающие 0,1 мкг/л.

Нефтепродукты удаляются из подземных вод в результате процессов их сорбции мелкодисперсными породами, а также в результате их химического окисления и биологической деградации. Процессы химического окисления и биологической деградации нефти и нефтепродуктов характерны для верхних горизонтов подземных вод, содержащих кислород. И химическое, и биологическое разложения этих веществ требуют значительного количества кислорода. Поэтому эти процессы всегда сопровождаются снижением окислительно-восстановительного потенциала загрязненных подземных вод.

14.4.4. Радиоактивные вещества

Радиоактивное загрязнение подземных вод происходит в результате ядерных взрывов и работы атомно-энергетических предприятий. Среди радиоактивных загрязнителей в первую очередь наиболее важными являются: тритий, ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{131}I , ^{239}Pu , ^{14}C , ^{60}Co . Распространение этих радионуклидов в подземных водах в значительной степени определяется периодом их полураспада. Ниже приведены периоды полураспада радионуклидов (по А. С. Белецкому с исправлениями и дополнениями).

Железо-5945 сут	Стронций-9029,7 года
Иод-1318 сут	Сурьма-1252 года
Кальций-45153 сут	Технеций-99	$.2,1 \cdot 10^5$ лет
Кобальт-603,25 года	Тритий (^3H)12,43 года
Натрий-2414,9 часа	Углерод-145730 лет
Ниобий-9535 сут	Уран-238	$.4,5 \cdot 10^9$ лет
Плутоний-239	$.2,44 \cdot 10^4$ лет	Фосфор-3214,5 дня
Полоний-210138,3 сут	Цезий-1342 года
Радий-2261620 лет	Цезий-13733 года
Прометий4,4 года	Церий-144280 сут
Рутений-1061 год	Цинк-65245 сут
Сера-3587,1 сут	Цирконий-9565 сут
Стронций-8951 сут		

В связи с этим выделяют «древние» ассоциации радионуклидов, имеющие длительный период полураспада и обусловленные атомными испытаниями 50—60-х годов в атмосфере, и условно «молодые», связанные со штатной работой АЭС и авариями на них. Последствия атомных испытаний в настоящее время проявляются в наличии в подземных водах радионуклидов с длительным периодом полураспада — таких как тритий, ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{14}C . Концентрации всех этих радионуклидов в подземных водах имеют глобальное распространение и в настоящее время не представляют опасности для здоровья человека.

«Молодые» ассоциации, связанные с работой АЭС и авариями на них, в отношении загрязнения подземных вод являются гораздо более значимыми. Прежде всего, следует знать, что штатная работа АЭС сопровождается повышением радиоактивности среды, которая обусловлена короткоживущими радионуклидами йода, ксенона криптона, распад которых приводит к образованию более долгоживущих радиоизотопов, таких как цезий. По данным Б. В. Карасева, В. А. Полякова и В. И. Соболева, могут выделяться также ^{14}C и тритий. При авариях на АЭС выделяется определенный набор радионуклидов, обусловленный спецификой физического процесса деления ^{235}U . По материалам указанных авторов, существуют статистически резко выраженные два максимума, образуемых совокупностями радионуклидов с массовыми числами, близкими

95 и 139. На их долю приходится более 95% радионуклидных образований, характеризующихся широким диапазоном периодов полураспада. Им принадлежит основной вклад в общую радиоактивность. Так, в подземных водах района Чернобыльской АЭС после аварии обнаружено присутствие ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{90}Sr , ^{239}Pu . Особенно опасен ^{137}Cs , поскольку период его полураспада составляет 33 года. Его содержание в грунтовых водах района ЧАЭС составляет $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^2$ Бк. Существует ореольная зональность распространения радионуклидов в подземных водах вокруг аварийных АЭС. Вблизи АЭС концентрируется ^{90}Sr , а ^{137}Cs распространяется на большие расстояния.

При авариях на АЭС могут возникать также ассоциации указанных радионуклидов с тритием. Так Ж. Фрид [39] описывает случай радиоактивного загрязнения подземных вод в Южном Айдахо (США) отходами опытной станции национального реактора. Радиоактивными загрязнителями являлись тритий, ^{90}Sr и ^{137}Cs . Тритий — наиболее распространенный радионуклид отходов. Природная концентрация трития в воде водоносного горизонта составляла менее 7,4 Бк, а концентрация трития в сбросах опытного реактора и химико-технологического завода колебалась от 16 000 до 23 000 Бк. Максимальная концентрация ^{90}Sr и ^{137}Cs составляла 5,6 Бк.

Важно также иметь в виду, что в подземных водах районов АЭС присутствуют радионуклиды, являющиеся не только продуктами деления урана, но и наведенные радиоактивностью. Такие радионуклиды (например, ^{60}Co) могут иметь значительно меньшие массовые числа.

Как и сами элементы, их радионуклиды участвуют в химических, сорбционных и ионообменных процессах. Их распределение в подземных водах определяется положением химического и ионообменного равновесия в системе «подземная вода — порода». Наиболее активное сорбционное осаждение радионуклидов из подземных вод происходит в зоне аэрации, которая служит геохимическим барьером, замедляющим движение радионуклидов к водоносным горизонтам, осаждающим их и защищающим грунтовые и особенно напорные воды от радиоактивного загрязнения. Следует знать, что к радионуклидам применимы все законы комплексообразования и ионообменных конкуренций. Поэтому при наличии конкурентов радионуклид может переходить из сорбционного состояния опять в водную фазу — это происходит, например, с ^{137}Cs при поступлении в подземные воды NH_4^+ с сельскохозяйственными стоками. Аналогично на интенсивность сорбционных и ионообменных процессов влияют процессы комплексообразования, которые препятствуют их переходу в твердую фазу. Поэтому наиболее активная водная миграция радионуклидов характерна для кис-

лых вод с высокими содержаниями комплексообразующих веществ, например, таких как органические вещества гуминового происхождения. При изучении и измерении радиоактивного загрязнения подземных вод используют стандартную единицу — беккерель.

14.4.5. Фенолы

Фенол — это химическое соединение оксибензол, которое часто называют карболовой кислотой C_6H_5OH . В подземных водах могут присутствовать фенолы как природного (биологического) происхождения, так и попадающие со сточными водами. В незагрязненных поверхностных водах содержания фенолов не превышают 20 мкг/л. В загрязненных грунтовых и пластовых водах содержания фенолов могут достигать десятых долей и единиц миллиграммов на литр. При этом основную угрозу качеству питьевых вод представляют фенолы промышленного происхождения. Высокая (80 г/л) растворимость фенолов в воде способствует их легкой миграции в подземных водах. Фенолы принято делить на две группы: летучие (фенол, крезол, ксиленол) и нелетучие (пирокатехин, резорцин и др.). Наибольшую опасность для качества вод представляют летучие фенолы, которые широко распространены и образуют при обработке воды хлорированием хлорфенолы с более интенсивным запахом. При этом, если концентрация самого фенола, обнаруживаемого по запаху, составляет 1 мг/л, то для его хлорпроизводных эта величина соответствует 1—2 мкг/л. В источниках хозяйственно-питьевого водоснабжения ПДК фенола составляют 0,001 мг/л.

14.4.6. Поверхностно-активные вещества

Большая часть ПАВ относится к анионоактивной группе, входящей в различные моющие средства. Источниками ПАВ для подземных вод являются различные бытовые стоки, а также стоки промышленных предприятий синтетического каучука, химических волокон, пластмасс, металлообрабатывающей промышленности. ПАВ могут попадать в воды также с сельскохозяйственными стоками, так как находят широкое применение в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов пестицидов. Благодаря поверхностной активности (способность к пенообразованию, смачиванию, эмульгированию, солюбилизации, адсорбции на поверхностях), ПАВ не только сами хорошо мигрируют, но и способствуют миграции других, обычно плохо растворимых загрязнителей, таких как нефтепродукты, пестициды, канцерогенные вещества и др. Опасность загрязнения вод ПАВ связана также с их биологической устойчивостью.

Анионоактивные препараты различают по структуре как «биологически жесткие», к которым принадлежат алкилбензолсульфонаты (сульфонолы), так и «биологически мягкие» (алкилсульфаты). Основная опасность загрязнения подземных вод ПАВ связана с использованием алкилбензолсульфонов — «биологически жестких» препаратов.

В слабозагрязненных поверхностных водах концентрация ПАВ колеблется в пределах тысячных и сотых долей миллиграмма на литр. В зонах загрязнения она повышается до десятых долей миллиграмма на литр и может достичь вблизи источников загрязнения нескольких миллиграммов на литр. ПАВ придают запах и привкус воде. Однако лишь немногие из них придают запах воде при низких (до 1,0 мг/л) концентрациях (алкилсульфаты, ОП-7, азолят Б и др.), привкус появляется при содержаниях в довольно высоких концентрациях, соответствующих десяткам и сотням миллиграммов на литр. Хлорирование вод, загрязненных ПАВ, усиливает неприятный запах и привкус. ПДК различных ПАВ находятся в интервале 0,1—0,7 мг/л.

Важное геохимическое последствие попадания ПАВ в подземные воды — увеличение в них содержания фосфора. Полимерные фосфорные компоненты моющих средств ($P_3O_{10}^{5-}$ и др.) при взаимодействии с водой гидролизуются с образованием простых фосфатов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и др.

Мы рассмотрели свойства и распространение в подземных водах только некоторых органических загрязняющих веществ, но число их в настоящее время оказывается гораздо большим. Среди них важнейшее значение имеют трихлорэтилен, толуол-ацетон, метилхлорид, диоксан, этилбензол, хлорбензол, тетрахлорэтилен, циклогексан, формальдегид и др. [23].

14.5. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

14.5.1. Общие основы геохимической типизации загрязненных подземных вод

Выше рассмотрены общие особенности распространения различных видов загрязнений в подземных водах. Обратимся теперь к собственно геохимической стороне вопроса влияния загрязняющих веществ на геохимические свойства подземных вод. С этих позиций различают два типа загрязняющих веществ.

1. Инертные загрязняющие вещества. В этом случае происходит простой привнос таких веществ, которые не изменяют Eh—pH состояния подземных вод и слабо участвуют в реакциях (процессах) комплексообразования. При этом уве-

личиваются концентрации отдельных компонентов (например, Cl^- , Br^- , NO_3^- , отдельные окисленные органические вещества), но E_h — pH состояния и концентрации сильных комплексообразующих веществ практически не изменяются.

2. **Активные загрязняющие вещества.** При поступлении в подземные воды таких загрязняющих веществ происходит не только простой привнос отдельных новых растворенных веществ, но и изменение общих геохимических свойств (обстановок, сред) подземных вод. При этом изменяются такие суммарные геохимические характеристики подземных вод как pH , E_h , изменяются концентрации комплексообразующих неорганических и органических веществ. И это приводит к возникновению совершенно новых гомогенных и гетерогенных взаимодействий, в результате которых изменяются концентрации многих химических компонентов и, что очень важно — не только привносимых. Известно, что большая часть химических элементов, присутствующих в подземных водах активно участвует в различных гомогенных и гетерогенных геохимических взаимодействиях. В результате таких взаимодействий переменновалентные элементы изменяют свою валентность и превращаются в другие формы, элементы-комплексообразователи участвуют в реакциях комплексообразования и этим регулируют процессы перехода элементов из твердой фазы в подземную воду и их осаждение из этой воды; элементы-гидролизаты участвуют в процессах гидролиза и т. д. Любые изменения геохимической среды (например, изменение pH , E_h подземных вод, концентраций комплексообразующих компонентов и др.) влияют на интенсивность протекания этих гомогенных и гетерогенных процессов. В связи с этим в результате поступления в подземные воды активных загрязняющих веществ и вызываемых ими новых гомогенных и гетерогенных процессов концентрации одних элементов и веществ увеличиваются, а других — уменьшаются. Интенсивность протекания таких процессов изменяется в зависимости от геохимической активности загрязняющих веществ и их способности изменять геохимическую среду подземных вод.

Отсюда следует важный вывод, определяющий геохимическую сущность формирования химического состава загрязненных подземных вод и способы анализа их геохимических свойств. Он формулируется следующим образом: геохимическая сущность формирования загрязненных подземных вод заключается не в формальном источнике стоков (например, промышленных, сельскохозяйственных и пр.), а в степени их способности изменять геохимическую среду и соответственно изменять в ней миграционные способности химических элементов. Так, например, загрязнения подземных вод промышленными стоками с сульфидных месторождений, содержащими вы-

сокие концентрации H^+ , Fe^{3+} и другие элементы в окисленной форме, приводят к уменьшению рН загрязненных подземных вод и соответственно к увеличению их Eh. Такие стоки растворяют вмещающие их горные породы и приводят к дополнительному увеличению в подземных водах концентраций многих химических элементов (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, F, Mo, Ti, Al и др.), переходящих в них из этих пород. Наоборот, стоки азототуковых предприятий, содержащие высокие концентрации NH_3 приводят к увеличению рН подземных вод (поскольку $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$) и к соответственному снижению их Eh. Одновременно в таких щелочных подземных водах вследствие их взаимодействий с породами увеличиваются концентрации многих анионогенных элементов, мигрирующих в широком диапазоне окислительно-восстановительных ситуаций (F, Mo, As, Nb и др.).

Возникает вопрос — хаотичны и беспредельны ли изменения химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ или они строго детерминированы* и имеют только определенный набор геохимических ситуаций и процессов. Это коренной вопрос геохимии загрязненных подземных вод, из решения которого следуют не только типоморфный набор компонентов загрязненных подземных вод различного химического состава, но и возможности геохимического управления их качеством.

Опыт изучения геохимии загрязненных подземных вод показал, что все разнообразие геохимических свойств загрязненных подземных вод, создаваемое в них промышленными, сельскохозяйственными, коммунально-бытовыми и прочими загрязнениями, сводится к созданию в этих водах только строго определенного и ограниченного набора геохимических ситуаций, выражаемых через суммарные Eh—рН показатели этих вод (рис. 14.5).

Выделяют следующие геохимические типы загрязненных подземных вод:

- I — кислые воды с высокими значениями Eh;
- II — околонейтральные воды с высокими значениями Eh;
- III — щелочные воды с низкими положительными значениями Eh;
- IV — околонейтральные бескислородные бессульфидные воды с низкими положительными значениями Eh;
- V — околонейтральные и щелочные воды с отрицательными значениями Eh.

* Под *детерминированностью* понимают причинную обусловленность явлений, которую можно отразить в определенных формализациях и законах, формулах.

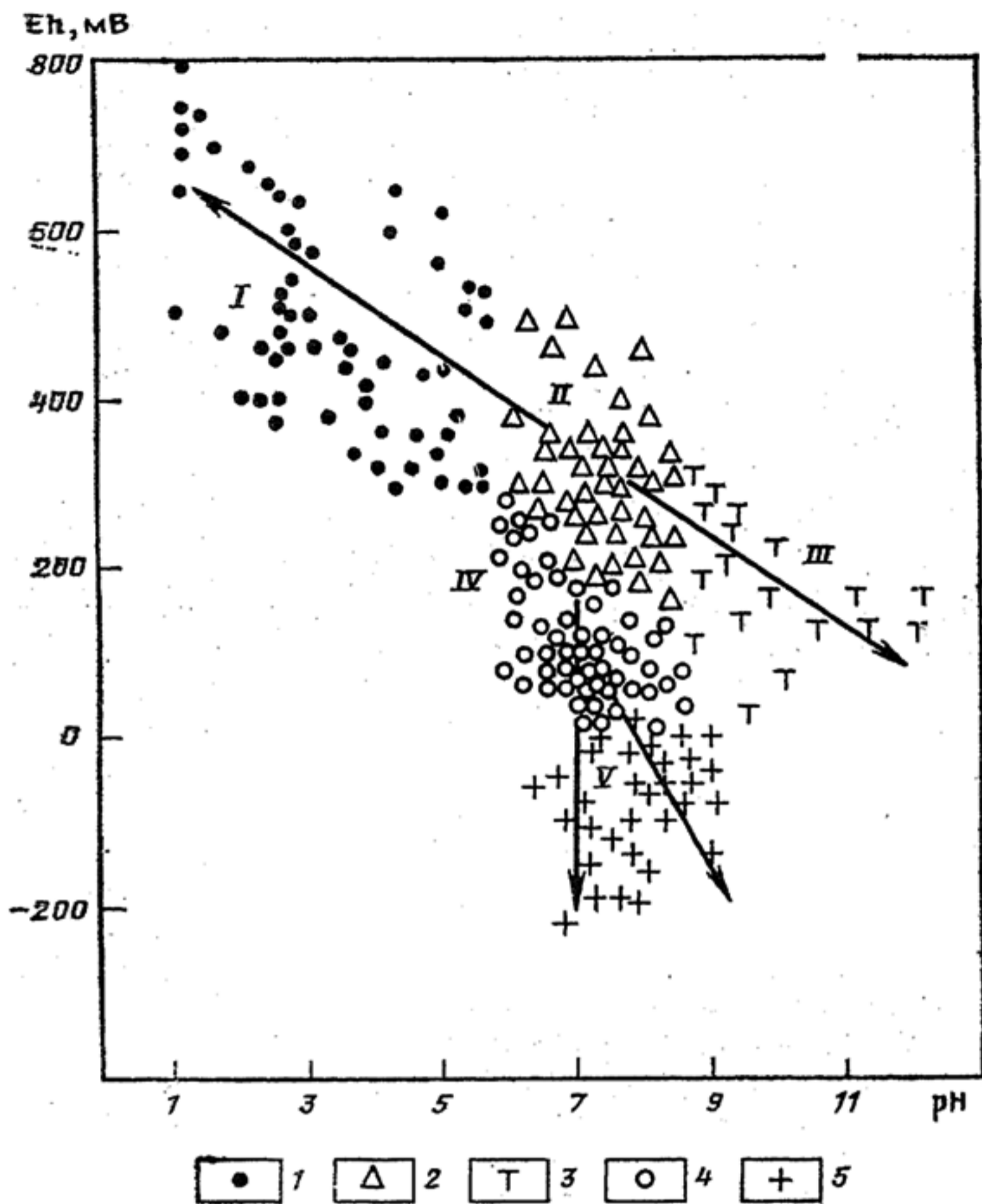


Рис. 14.5. Геохимическая типизация загрязненных подземных вод и их расположение на Eh—pH диаграмме:

I—V — типы вод (см. текст); 1—5 — фигуративные точки подземных вод: 1 — кислые воды с высокими значениями Eh; 2 — околонейтральные воды с высокими значениями Eh; 3 — щелочные воды с низкими положительными значениями Eh; 4 — околонейтральные бескислородные-бессульфидные воды с низкими положительными значениями Eh; 5 — околонейтральные и щелочные воды с отрицательными значениями Eh

Таким образом, процесс формирования химического состава загрязненных подземных вод надо считать не хаотическим и беспредельным в отношении создания геохимических ситуаций процессом, а детерминированным (вернее вероятностно-детерминированным), ограниченным только строго определенным числом интегральных геохимических ситуаций. Все разнообразие химического состава загрязненных подземных вод связано с формированием строго определенных Eh—pH ситуаций, внутри которых набор компонентов, их миграционные фор-

мы и концентрации (независимо от того привносятся ли они загрязняющими веществами или переходят из пород в результате взаимодействий с ними загрязненных подземных вод) также вероятностно-детерминированы.

Развивая этот вопрос далее следует иметь в виду, что в загрязненных подземных водах всегда имеются два типа геохимических систем и компонентов: это геохимические системы и компоненты, *управляющие* Eh—pH состояниями загрязненных подземных вод, и системы и компоненты, *управляемые* ими. В первом случае, сами загрязняющие системы и вещества являются pH- и Eh-задающими и они сами определяют закономерное положение загрязненных подземных вод на Eh—pH диаграммах. К числу таких управляющих систем загрязненных подземных вод относятся системы кислорода, железа, серы, отдельных органических веществ. К таким же управляющим относятся вещества, диссоциирующие в подземных водах с отщеплением H^+ и OH^- . К ним относятся различные кислоты и щелочи, а также компоненты, при гидролизе которых изменяется pH (HCO_3^- , CO_3^{2-} , $H_3SiO_4^-$, Fe^{3+} , Al^{3+} и т. д.).

Управляемыми называют системы и вещества, которые вынуждены трансформировать свои формы применительно к складывающимся Eh—pH ситуациям. Эти системы и вещества вынуждены «подлаживаться» под те Eh—pH состояния, которые формируются в подземных водах под влиянием управляющих систем и веществ. К ним принадлежат многие элементы с переменной валентностью, когда они находятся в подземных водах в небольших концентрациях (железо, марганец, мышьяк, уран и др.), многие органические вещества и элементы-комплексообразователи (такие как бериллий, алюминий, титан, торий и др.). Каждый управляемый компонент загрязненных подземных вод имеет свои оптимальные Eh—pH зоны стабильности в подземных водах, вне которых он в первичном состоянии существовать уже не может. Так, бериллий в кислых водах хороший мигрант-комплексообразователь. В этих водах он может удерживаться до высоких ($n \cdot 100$ мкг/л) концентраций, но при увеличении pH подземных вод до значений более 7,5 гидролизуеться и осаждаются в твердую фазу в виде $Be(OH)_2$ (рис. 14.6). Fe^{3+} при высоких значениях Eh может существовать только в кислых подземных водах; при увеличении pH происходит его гидролиз с образованием твердой фазы $Fe(OH)_3$.

Нитрат NO_3^- может находиться в подземных водах только при высоких значениях их Eh, (в околонеutralной среде при Eh более 250 мВ), а аммоний NH_4^+ , наоборот, только при низких значениях этого потенциала в бескислородных средах. Отсюда следует важное положение о том, что переводом подземных вод из одного Eh—pH поля в другое можно добиться сни-

жения концентраций определенных компонентов. Этот вывод является геохимической основой управления качеством подземных вод.

На основании изложенного в этом разделе материала можно сделать следующие выводы:

— каждый геохимический тип загрязненных подземных вод имеет свои процессы и механизмы, определяющие увеличение и поддержание высоких концентраций элементов и веществ в этих водах. Например, для кислых вод с высокими значениями Eh это преимущественно процессы кислотного разложения пород, а для щелочных вод — комплексообразования;

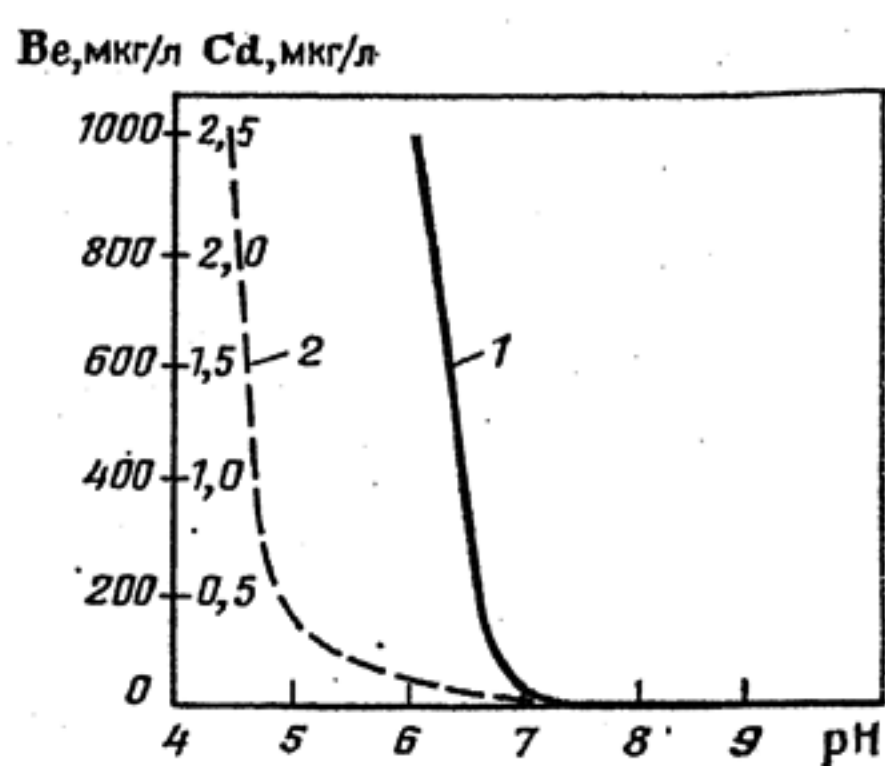
— каждый геохимический тип загрязненных подземных вод имеет свой строго определенный набор компонентов, который может присутствовать в высоких концентрациях и который можно ожидать и прогнозировать в этих водах на основе изучения их Eh—pH состояний;

— каждый геохимический тип загрязненных подземных вод имеет свои процессы самоочищения от загрязняющих компонентов. Так для кислых вод это должны быть процессы гидролиза, связывающие многие элементы, особенно переменновалентные (железо, алюминий, титан и др.) в гидроксидные соединения, уходящие в твердую фазу; а для щелочных вод — процессы разрушения комплексных соединений и образования труднорастворимых соединений (например, снижение pH воды приведет к преобразованию комплексного соединения $Al(OH)_4^-$ в соединение $Al(OH)_3$, которое образует твердую фазу). Многие анионогенные элементы, образующие такие анионы как WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , F^- и др. при добавлении $CaCO_3$ осаждаются в твердую фазу поскольку соединения $CaWO_4$, $CaMoO_4$, CaF_2 труднорастворимы ($CaCO_3 + 2F^- = CaF_{2(ТВ)} + CO_3^{2-}$).

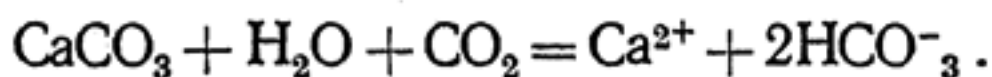
14.5.2. Геохимические типы загрязненных подземных вод

Кислые воды с высокими значениями Eh. Формирование кислых подземных вод обязано загрязнению подземных вод кислыми атмосферными осадками, сточными водами отдельных промышленных предприятий, стоками с сульфидных месторождений и т. д. Уменьшение pH загрязненных подземных вод происходит вследствие диссоциации поступающих в подземные воды кислот, таких как H_2SO_4 , HNO_3 , многих органических кислот и др., в результате чего увеличивается концентрация H^+ в этих водах. Потенциалзадающей системой таких кислых вод чаще является система железа ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$), преобладание в которой окисленных форм в соответствии с формулой Нернста обеспечивает высокие значения Eh. Важнейшим региональным фактором, ведущим к снижению pH подземных вод и изменению их химического состава, являются так называемые *кислые дожди*. Причина их формирования заключается в

Рис. 14.6. Изменение содержаний бериллия (1) и кадмия (2) в подземных водах в зависимости от их рН



следующем. Промышленные газы в своем составе содержат летучие оксиды таких анионогенных элементов как сера, азот, углерод и др. При взаимодействии таких оксидов с атмосферной влагой происходят реакции $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$; $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Последующая диссоциация образующихся при этом кислот $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ приводит к увеличению концентраций H^+ в атмосферных растворах. В промышленных регионах обычные pH дождей составляют приблизительно 4, но известны случаи, когда pH дождевых вод снижался до 2. Особенно важное геохимическое влияние на химический состав грунтовых вод кислые дожди оказывают в гумидной увлажненной зоне. Причина заключается в том, что основным буфером, сдерживающим снижение pH подземных вод, является карбонатная система. Между тем грунтовые воды гумидной зоны имеют минимальные концентрации HCO_3^- и поэтому не могут полностью нейтрализовать поступающие в них концентрации H^+ . В результате реакции $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ быстро снижается концентрация HCO_3^- (с 30—60 до 5—10 мг/л) при соответствующем понижении pH до 4—5. При этом часто воды становятся сульфатными. Особенно активно снижается pH грунтовых вод в северных регионах, в которых грунтовые воды имеют минимальные концентрации HCO_3^- . В аридной зоне, грунтовые воды имеют гораздо большие содержания HCO_3^- , они способны нейтрализовать увеличение концентраций H^+ и поэтому в этой зоне кислые дожди часто не снижают pH грунтовых вод. Влияние кислых дождей в этой зоне чаще выражается в увеличении жесткости подземных вод, поскольку образующаяся в результате указанной реакции CO_2 способствует переходу в подземные воды дополнительных концентраций Ca^{2+}



Другой причиной формирования кислых загрязненных вод с высокими значениями Eh являются стоки промышленных

Таблица 14.2. Элементы, типичные для кислых загрязненных подземных вод с высокими значениями Eh

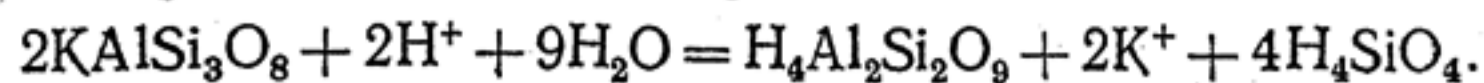
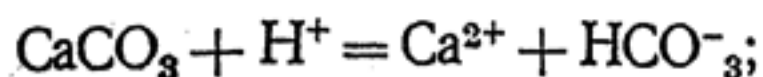
Элементы	Миграционные формы элементов	Порядок максимальных содержаний (С), мг/л	С/ГДК
<i>Элементы-комплексобразователи</i>			
Fe (железо)	Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeSO_4^0$, $Fe(OH)_n^{3-n}$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 10000$
Mn (марганец)	Mn^{2+} , $MnSO_4^0$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 10000$
Cu (медь)	Cu^{2+} , $CuSO_4^0$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 1000$
Zn (цинк)	Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Cd (кадмий)	Cd^{2+} , $CdSO_4^0$	n	$n \cdot 1000$
Pb (свинец)	Pb^{2+} , $PbSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
Co (кобальт)	Co^{2+} , $CoSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
Ni (никель)	Ni^{2+} , $NiSO_4^0$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 10000$
Hg (ртуть)	Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , $HgSO_4^0$	$0, n$	$n \cdot 10000$
Be (бериллий)	Be^{2+} , $BeSO_4^0$, BeF_n^{2-n} , $Be(OH)_n^{2-n}$	$0, n$	$n \cdot 1000$
Al (алюминий)	Al^{3+} , $Al(SO_4)^+$, AlF_n^{3-n} , $Al(OH)_n^{3-n}$	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
Ti (титан)	Ti^{4+} , TiO^{2+}	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
U (уран)	UO_2^{2+} , $UO_2SO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Sr (стронций)	Sr^{2+} , $SrSO_4$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
<i>Анионогенные элементы</i>			
Mo (молибден)	$H_2MoO_4^0$, $HMoO_4^-$	n	$n \cdot 10$
F (фтор)	F^- , AlF_n^{3-n} , HF^0	$n \cdot 1000$	$n \cdot 1000$
As (мышьяк)	$H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$	$n \cdot 100$	$n \cdot 10000$
Se (селен)	$HSeO_3^-$, $H_2SeO_3^0$	$0, n$	$n \cdot 100$
Sb (сурьма)	$H_3SbO_4^0$	$n \cdot 10$	$n \cdot 1000$
B (бор)	$H_3BO_3^0$, $H_2BO_3^-$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Si (кремний)	$H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$	$n \cdot 100$	$n \cdot 10$
S (сера)	SO_4^{2-} , HSO_4^-	$n \cdot 1000$	$n \cdot 100$

предприятий, а также подземные воды, откачиваемые с сульфидных месторождений. Такие загрязненные воды по общему химическому составу часто являются сульфатными, а их катионный состав определяется высокими концентрациями H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Кислые воды с высокими значениями Eh содержат повышенные концентрации очень многих катионогенных элементов, элементов-комплексобразователей и анионогенных элементов (табл. 14.2).

Высокие концентрации катионов многих элементов-комплексобразователей (таких как Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.) в кислых водах объясняются очень высокой растворимостью их сульфатов (см. разд. 6.1), а повышение концентрации анионогенных элементов (Mo, As, Se, B, F) значительной растворимостью их кислот (H_2MoO_4 , H_3AsO_4 , H_3BO_3 , HF).

Кислые загрязненные воды не только содержат привносимые стоками элементы и вещества, но и активно растворяют

вмещающие породы. Увеличение в них концентраций H^+ ведет к проявлению таких процессов растворения как

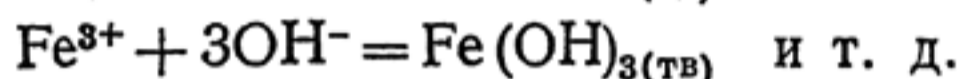
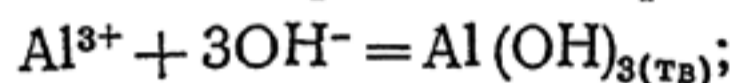


полевой шпат

каолинит

В результате таких процессов содержащиеся в карбонатных и силикатных породах элементы (Ca, Al, Fe, Pb, Cu, Zn, Si и др.) переходят в водную фазу.

Имеется несколько типов геохимических барьеров, препятствующих распространению кислых загрязненных вод. Наиболее активными среди них являются гидролитический и карбонатный. Если pH среды подземных вод увеличивается, то происходят процессы гидролиза



и многие элементы осаждаются в твердую фазу.

Эффективен также карбонатный барьер. Растворение карбонатов кислыми водами не может продолжаться бесконечно — с ростом концентраций HCO_3^- в подземных водах их pH увеличивается и растворение прекращается. Одновременно при взаимодействии кислых вод с карбонатными породами протекают реакции образования карбонатов многих элементов: $CaCO_3 + Zn^{2+} = ZnCO_3 + Ca^{2+}$.

При взаимодействии кислых вод сульфатного состава с карбонатными породами образуется гипс ($CaCO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + H_2CO_3$) и в связи с этим возникает зона гипса, предохраняющая кислые воды от дальнейшего распространения.

Щелочные воды с низкими положительными значениями Eh. Такие воды формируются под действием многих промышленных стоков (производство кальцинированной и каустической соды, азототуковые предприятия, заводы ферросплавов, кожевенные заводы, стоки тепловых электростанций и горнодобывающих комбинатов, разрабатываемых месторождения редких элементов в щелочных породах и др.). По общему химическому составу такие щелочные загрязненные подземные воды имеют $HCO_3^-(CO_3^-)-Na$, $CO_3^-H_3SiO_4^-Na$, $H_3SiO_4^-F-Na$; $F-H_3SiO_4^-Na$ и даже $CO_3^-NH_4^+$ и $OH^-NH_4^+$ состав; pH-задающими системами таких вод являются карбонатные и силикатные ионы:

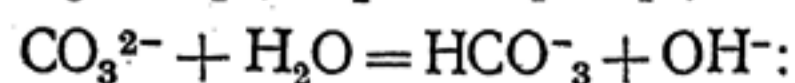
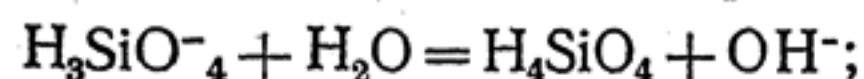


Таблица 14.3. Элементы, типичные для загрязненных щелочных подземных вод с низкими положительными значениями Е_h.

Компоненты	Миграционные формы элементов	Порядок максимальных концентраций С, мг/л	С/ПДК
<i>Катионогенные элементы</i>			
Li (литий)	Li ⁺	n	n·100
Na (натрий)	Na ⁺	n·10000	n·1000
NH ₄ (аммоний)	NH ₄ ⁺	n·1000	n·10000
<i>Элементы-комплексообразователи</i>			
Th (торий)	Th(OH) _n ⁴⁻ⁿ , Th(CO ₃) _n ⁴⁻²ⁿ	n·10	n
U (уран)	UO ₂ (CO ₃) _n ²⁻²ⁿ	n·10	n
Ti (титан)	TiO(OH) _n ²⁻ⁿ , TiOF _n ²⁻ⁿ , TiO(CO ₃) _n ²⁻²ⁿ	n	n·10
Al (алюминий)	Al(OH) ₄ ⁻ , Al(CO ₃) _n ³⁻²ⁿ	n	n·10
<i>Анионогенные элементы</i>			
P (фосфор)	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	n·10	n·1000
F (фтор)	F ⁻	n·1000	n·1000
Mo (молибден)	MoO ₄ ²⁻	n	n·10
B (бор)	H ₂ BO ₃ ⁻ , HBO ₃ ²⁻ , BO ₃ ³⁻	n·100	n·1000
Si (кремний)	H ₃ SiO ₄ ⁻ , H ₂ SiO ₄ ²⁻ , HSiO ₄ ³⁻	n·1000	n·100

но в случае поступления в воду аммиака причиной высоких значений рН является его гидролиз: $\text{NH}_3^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Снижение Е_h таких щелочных вод обусловлено известной уже закономерностью его снижения с ростом рН среды. Из уравнения Нернста, связывающего Е_h с концентрациями веществ, участвующих в реакции следует, что увеличение рН среды имеет своим следствием закономерное снижение Е_h системы.

Способностью к накоплению и увеличению концентраций в щелочных водах обладают следующие элементы и вещества: а) катионогенные, образующие хорошо растворимые соединения с OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, F⁻, H₃SiO₄⁻ — это натрий, литий, аммоний; б) элементы-комплексообразователи, имеющие высокую устойчивость своих комплексных соединений OH⁻ с HCO₃⁻, CO₃²⁻, F⁻ — это поливалентные элементы: уран, торий, алюминий, титан, ниобий, отдельные редкоземельные элементы, особенно церий; в) анионогенные элементы, анионы которых образуют хорошо растворимые соединения с Na⁺ — это фтор, молибден, вольфрам, фосфор и даже мышьяк. Миграционные формы всех этих элементов приведены в табл. 14.3.

Щелочные загрязненные подземные воды всегда недонасыщены по всем соединениям этих элементов и поэтому при концентрировании таких вод (например, при испарительном кон-

центрировании грунтовых вод в аридной зоне) происходит направленные увеличение концентраций всех перечисленных химических элементов с ростом их минерализации. В случае протекания таких процессов формируются высококонцентрированные содовые воды с очень высокими концентрациями фтора, урана, тория и других элементов, имеющих высокую токсичность. Щелочные загрязненные подземные воды, также как и кислые, способны к накоплению высоких концентраций многих элементов и поэтому, если рассматривать кислые подземные воды как «первый полюс» накопления многих химических элементов, то щелочные воды являются их «вторым полюсом» накопления. Но комплекс элементов, присутствующих в щелочных подземных водах уже другой — это преимущественно многие анионогенные элементы, поливалентные элементы-комплексобразователи, а также аммоний NH_4^+ . Поэтому в районах распространения щелочных стоков промышленных предприятий появляются такие экзотические геохимические типы подземных вод, которые не известны в естественных условиях и не могут в них формироваться. В качестве примера приведены химические составы подземных вод, формирующиеся в районах азототуковых и горнообогатительных предприятий, разрабатывающих месторождения редких элементов (табл. 14.4).

Околонейтральные воды с высокими значениями Eh. Такие подземные воды формируются при поступлении в них промышленных стоков, содержащих окисленные органические вещества (производство синтетических волокон, пластмасс и т. д.), а также стоков горнодобывающих предприятий, эксплуатирующих месторождения соли, бора, урана, железных руд. Аналогичные ситуации возникают в сельскохозяйственных регионах, где вносятся нитратные удобрения на поля. Эти загрязненные подземные воды могут иметь разнообразный химический состав (гидрокарбонатный, сульфатный, хлоридный, нитратный), но их объединяет общее качество — относительно высокие значения Eh превышающие при околонеutralной среде +250—300 мВ. Это определяет только строго определенный набор химических элементов, которые могут присутствовать в таких загрязненных подземных водах.

Среди элементов, которые могут концентрироваться в околонеutralных подземных водах с высокими значениями Eh выделяют три группы.

1. Переменновалентные элементы-комплексобразователи, окисленные формы которых образуют соединения, более растворимые, чем восстановленные. Таким классическим элементом является U(VI), миграционная способность которого особенно резко увеличивается в случае образования им комплексных соединений с HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Таблица 14.4. Химический состав загрязненных щелочных подземных вод с низкими значениями Eh

Компоненты и показатели	Воды района горнообогатительного комбината		Воды района азотнотукового комбината	
	Ист. 1	Ист. 2	Ист. 1	Ист. 2
NH ₄ ⁺	—	—	400	937
Na ⁺	3676	24 038	} 313	} 1008
K ⁺	34,4	222		
Ca ²⁺	Не обн.	Не обн.	—	—
Mg ²⁺	20	100	10	2
OH ⁻	—	—	219	964
H ₃ SiO ₄ ⁻	} 5684	} 18 941	—	—
HCO ₃ ⁻			Не обн.	Не обн.
CO ₃ ²⁻	Не обн.	Не обн.	798	1056
SO ₄ ²⁻	40	75	132	108
Cl ⁻	—	—	99	264
NO ₃ ⁻	—	—	280	475
NO ₂ ⁻	—	—	40	225
F	2000	11 000	—	—
Li	—	18,6	—	—
Rb	—	6,0	—	—
Cu	—	0,283	—	—
Pb	—	0,032	—	—
Ti	0,350	0,90	—	—
Nb	0,010	0,010	—	—
P	100,0	125,0	—	—
pH	9,55	11,74	9,3	9,7
Eh	—	—100	210	170
Минерализация	~11000	65 000	1900	4500
Формула химического состава	—	—	$M_{1,9} \frac{CO_3 36 OH 35 NO_3 12}{NH_4 60 (Na+K) 40}$	$M_{4,5} \frac{OH 59 CO_3 18 NO_3 8}{NH_4 54 (Na+K) 46}$

2. Катионогенные элементы и элементы-комплексобразователи, образующие хорошо растворимые соединения с ведущими анионами подземных вод. К таким элементам относятся натрий, литий, стронций, барий, марганец. Эти элементы являются типичными для загрязненных подземных вод соледобывающих предприятий. При этом существует определенная селективность накопления всех этих элементов в подземных водах различного химического состава. Так, среди катионогенных элементов натрий и литий, образующие хорошо растворимые соединения со всеми анионами подземных вод, способны к беспрепятственному накоплению в подземных водах любого химического состава. В то же время стронций, марганец, образуя труднорастворимые соединения с CO₃²⁻, не могут концентрироваться в подземных водах с высокими содержаниями

$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (в таких водах они образуют твердую фазу SrCO_3 и MnCO_3), а барий неспособен концентрироваться еще и в водах с высокими значениями SO_4^{2-} , поскольку растворимость BaSO_4 минимальна.

3. Анионогенные элементы, образующие хорошо растворимые и относительно хорошо растворимые соединения с ведущими катионами подземных вод. Типичны в этом отношении анионы хлора (Cl^-), молибдена (MoO_4^{2-} , HMoO_4^-), мышьяка (H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-}), селена (HSeO_3^- , SeO_3^{2-}), серы (SO_4^{2-}) и особенно азота (NO_3^-).

Среди них наиболее опасной является ситуация, когда в подземных водах накапливается NO_3^- . В отличие от других названных элементов это соединение имеет мощный источник поступления в подземные воды в виде нитратных и вообще азотных удобрений, поскольку в присутствии кислорода при высоких значениях E_h окисляются все другие соединения азота, например: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ и далее $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$.

В результате в целом ряде сельскохозяйственных регионов СССР, США в верхних водоносных горизонтах грунтовые воды вместо гидрокарбонатных, сульфатных становятся нитратно-гидрокарбонатными и гидрокарбонатно-нитратными, нитратно-сульфатными и сульфатно-нитратными и т. д. В таких водах концентрации NO_3^- составляют сотни миллиграммов на литр и даже граммы на литр при ПДК, равном 45 мг/л. Кроме того в аридных регионах вследствие испарительного концентрирования нитратных грунтовых вод формируются нитратные солончаки и даже отложения техногенной натриевой селитры. В настоящее время площади нитратных вод в сельскохозяйственных регионах увеличиваются, поскольку данные мониторинга свидетельствуют о неуклонном направленном увеличении концентрации NO_3^- в грунтовых водах таких регионов. Одна из причин этого заключается в том, что в связи с увеличением количества вносимых удобрений естественный процесс денитрификации отстает от темпов роста техногенного внесения NO_3^- в подземные воды.

Околонейтральные бескислородные-бессульфидные воды с низкими положительными значениями E_h . Такие загрязненные подземные воды формируются при поступлении в них стоков очень многих производств, особенно тех, в стоках которых содержатся неокисленные органические вещества, например углеводороды. Такие же геохимические ситуации формируются при поступлении в подземные воды коммунально-бытовых и животноводческих отходов.

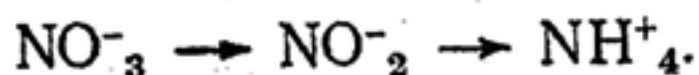
Причиной снижения E_h подземных вод, особенно грунтовых, являются неокисленные органические вещества, присутствующие в промышленных, сельскохозяйственных и коммуналь-

но-бытовых стоках. Эти вещества потребляют кислород, поэтому концентрации кислорода в грунтовых подземных водах снижаются до первых миллиграммов на литр (при обычных концентрациях в незагрязненных водах до 10 мг/л) или он вообще исчезает.

В результате возникает инверсия окислительно-восстановительной зональности подземных вод, заключающейся в том, что в верхних водоносных горизонтах формируются грунтовые воды уже не с высокими значениями Eh (как это происходит в естественных условиях), а с низкими, опускающимися до значений $+200-150$ мВ и ниже (см. рис. 14.4). Это новое качество подземных вод в районах их загрязнений вызывает важнейшее отрицательное последствие — создается благоприятная геохимическая среда для миграции и накопления в них таких резко токсичных химических компонентов как аммоний, фосфор, мышьяк, характеризующихся минимальными ПДК. Кроме того, подземные воды приобретают весь комплекс элементов, восстановленные соединения которых более растворимы, чем окисленные. Это прежде всего железо и марганец.

Поясним причины накопления этих компонентов в подземных водах с низкими значениями Eh :

1. При низких Eh термодинамически устойчивым соединением азота является NH_4^+ . Поэтому снижение Eh подземных вод вызывает в них процессы нитратредукции — происходят биохимические трансформации азота в соответствии с рядом:



В результате из менее токсичных нитратов образуются более токсичные соединения NO_2^- и NH_4^+ . При этом к аммоний, возникающему в результате нитратредукции добавляется аммоний, образующийся из белковых веществ коммунально-бытовых и животноводческих стоков. В связи с этим подземные воды, формирующиеся под влиянием таких стоков содержат очень высокие (десятки миллиграммов на литр) концентрации NH_4^+ , ассоциирующиеся с высокими концентрациями фосфора.

2. Подземные воды с низкими положительными значениями Eh являются активными концентраторами фосфора. Его основными формами в этих водах являются анионы фосфорной кислоты $H_2PO_4^-$ и HPO_4^- , а также соединения фосфора с органическими веществами. Последние особенно важное значение имеют в коммунально-бытовых и животноводческих стоках и поэтому подземные воды, загрязненные такими стоками, могут характеризоваться высокими концентрациями фосфора (десятки мг/л), что на много превышает ПДК.

Номера объектов	1	2
HCO_3^-	719,2	766,1
CO_3^{2-}	Не обн.	Не обн.

SO ₄ ²⁻	67	46
Cl ⁻	152	141
NO ₃ ⁻	0,08	0,02
NO ₂ ⁻	0,11	0,31
PO ₄ ³⁻	31,9	62,9
NH ₄ ⁺	73,5	85,3
Na ⁺ +K ⁺	150	157
Ca ²⁺	131	133
Mg ²⁺	1,2	1,2
ΣC _{неорг+орг}	162,7	177,7
pH	7,2	7,7
Eh, мВ	+100,7*	+18,6*
Минерализация, г/л	1,3	1,4
Формула химического состава	M _{1,3} $\frac{\text{HCO}_3\text{65Cl}24\text{SO}_4\text{8PO}_4\text{3}}{(\text{Na}+\text{K})38\text{Ca}38\text{NH}_4\text{23}}$	M _{1,4} $\frac{\text{HCO}_3\text{67Cl}21\text{PO}_4\text{7}}{(\text{Na}+\text{K})38\text{Ca}36\text{NH}_4\text{26}}$

* Расчетные значения Eh, полученные исходя из соотношения концентраций в системе Fe.

3. При Eh более 100 мВ основными формами мышьяка в подземных водах являются анионы H₂AsO₄⁻ и HAsO₄²⁻. При меньших значениях Eh происходит трансформация: H₂AsO₄⁻ + 3H⁺ + 2e⁻ = H₃AsO₃ + H₂O. Соединения As(III) более токсичны, чем соединения As(V). И это определяет возрастание токсичности подземных вод даже при тех же концентрациях мышьяка.

4. Основными формами железа и марганца в подземных водах при низких значениях Eh являются Fe²⁺ и Mn²⁺. В разделах 10.2.2 и 10.2.3 было сказано, что в бескислородно-бессульфидных водах соединениями, лимитирующими распределение железа и марганца, являются FeCO₃ и MnCO₃. Но концентрации CO₃²⁻ в таких водах при pH ~ 7 минимальны и это определяет значительное недосыщение подземных вод по FeCO₃ и MnCO₃. Этот дефицит насыщения ликвидируется переходом в подземные воды из пород значительных масс железа и марганца. В итоге подземные воды с низкими положительными значениями Eh всегда имеют n—n·10 мг/л железа и n мг/л марганца. Это обычно на порядок выше их ПДК в подземных водах (0,3 и 0,1 мг/л). Поэтому снижение Eh загрязненных подземных вод выводит их из разряда кондиционных сразу по нескольким компонентам.

Имеются два типа регионов, где происходят такие изменения химического состава подземных вод. Это прежде всего городские агломерации, в которых решающая роль в снижении Eh подземных вод принадлежит коммунально-бытовым стокам и свалкам и б) сельскохозяйственные территории, в геохимии которых важнейшее значение имеют животноводческие стоки, потребляемые как удобрения и вносимые на поля во все более значительных количествах.

Снижение Eh подземных вод в регионах городских агломе-

раций — известный факт. Материалы мониторинга показывают, что прогрессирующее загрязнение подземных вод в пределах таких агломераций всегда способствует формированию вокруг них площадей подземных вод с низкими значениями Eh и возрастающими во времени концентрациями NH_4^+ , $H_2PO_4^-$, Fe^{2+} , Mn^{2+} .

Не менее эффективным в отношении создания новых геохимических ситуаций является изменение Eh в районах сельскохозяйственных территорий, орошаемых и удобряемых животноводческими и коммунально-бытовыми стоками. Известно, что при орошении такими стоками вертикальный градиент уменьшения содержания O_2 в зоне аэрации может составлять 1—2 мг/л на 1 см.

В результате формируются подземные воды с Eh менее 200—150 мВ. В таких случаях уже близповерхностные грунтовые воды всегда имеют высокие концентрации аммония, нитрита, фосфора, железа, марганца, намного превышающие их ПДК. Происходит своеобразное «отравление» подземных вод, которое удерживается достаточно длительное время. Изучение возраста таких вод показывает, что после устранения источника загрязнения они могут сохраняться в течение 10—20 лет. Одна из причин этого заключается в том, что часть NH_4^+ вследствие сорбционных процессов, уходит в мелкодисперсную твердую фазу зоны аэрации и эта мелкодисперсная фаза длительное время служит дополнительным источником NH_4^+ для подземных вод.

Из изложенного следует, что формирование околонеутральных геохимических сред с низкими положительными значениями Eh надо считать явлением значительно угрожающим качеству подземных вод и необходимо принятие специальных мер по ликвидации этих свойств. Для всех нормируемых элементов, содержащихся в подземных водах с низкими Eh основным геохимическим барьером является окислительный кислородный барьер. В условиях такого барьера происходит трансформация всех рассмотренных компонентов в менее растворенные ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) и менее токсичные $N^{3+} \rightarrow N^{5+}$, $As^{3+} \rightarrow As^{5+}$ и т. д. В настоящее время это достигается смешением бескислородных вод с кислородсодержащими водами других водоносных горизонтов, закачкой с поверхности в водоносный горизонт, содержащий бескислородные воды, кислородсодержащих вод и просто кислорода, технологическими очищениями подземных вод на поверхности и другими способами.

Околонеутральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями Eh . Сульфидсодержащие стоки распространены во многих видах промышленности (коксохимические предприятия, кожевенные заводы, сероплавильные производства, горнообогатительные предприятия, эксплуатирующие ме-

сторождения серы, сульфидов и др.). В результате поступления таких стоков в подземные воды они приобретают высокие концентрации H_2S , HS^- и S^{2-} ; рН-задающей системой таких загрязненных подземных вод являются сульфидные и гидросульфидные анионы $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$ и далее $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$, а потенциалзадающей — система серы $\text{S}^{2-} = \text{S}^0 + 2\text{e}^-$. В результате при низких концентрациях S^{2-} и HS^- формируется околонеутральная среда, а при высоких — щелочная (рН до 10) с низкими значениями Eh.

Кроме названных наиболее распространенных соединений сульфидной серы сульфидные воды всегда содержат целую гамму промежуточных недоокисленных (или недовосстановленных) соединений серы, таких как $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , а также полимерные сульфидные анионы S_n^{2-} .

Часто такие сульфидные воды создаются в пределах месторождений питьевых подземных вод не только из-за поступления в них промышленных стоков, но и вследствие нерациональной эксплуатации этих месторождений, в результате которой подземные воды подтягиваются из более глубоких горизонтов, содержащих органические вещества, необходимые для протекания процесса сульфатредукции. Основными вредными компонентами таких вод являются H_2S и HS^- и обычно технологические мероприятия по очистке таких вод направлены на избавление от этих компонентов. В комплекс элементов, присутствующих в таких сульфидных водах в концентрациях, превышающих ПДК, входят: а) катионогенные элементы, мигрирующие в подземных водах в широком диапазоне Eh—рН условий не меняя своих валентностей (натрий, литий, стронций и др.); б) анионогенные элементы, образующие хорошо растворимые соединения с катионами подземных вод (хлор, йод, бром и др.); в) элементы — аналоги серы, к которым относятся селен, теллур (в сульфидных водах они находятся в виде HSe^- , HTe^-), здесь наблюдается аналогия с HS^- .

Если сульфидные воды имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состав и щелочную среду, то в них всегда могут содержаться очень высокие концентрации фтора. Вследствие высокой растворимости NaF эти воды имеют большое недосыщение по NaF , которое часто ликвидируется переходом в воду значительных масс фтора из пород. В связи с этим в таких щелочных сульфидных водах могут содержаться очень высокие концентрации фтора, достигающие десятков миллиграммов на литр, что на целый порядок превышает ПДК.

Для сульфидных вод с низкими (отрицательными) значениями Eh характерны процессы осаждения многих халькофильных элементов в твердую фазу. Так, при взаимодействии $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} + n\text{H}_2\text{O} = \text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется гипергенный минерал гидротроилит $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, разрушающий обсадные трубы и при-

дающий характерный черный цвет твердой фазе сульфидных стоков.

Основным геохимическим барьером для сульфидных вод с отрицательными значениями E_h является окислительный кислородный барьер, освобождающий их от сульфидной серы и соответственно от селена и теллура.

Для щелочных сульфидных вод, содержащих высокие концентрации фтора, эффективным геохимическим барьером является кальциевый (карбонатно-кальциевый) барьер, снижающий pH , величину Na/Ca и соответственно освобождающий воду от значительных масс фтора (поскольку CaF_2 относительно плохо растворимое соединение).

14.6. БУФЕРНОСТЬ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ИХ СПОСОБНОСТЬ К САМООЧИЩЕНИЮ

Подземные воды далеко не всегда ухудшают свой химический состав под влиянием загрязняющих веществ. Существует достаточно много условий, когда они геохимически противостоят поступающим загрязняющим веществам и осаждают их в твердую фазу. Классическим примером в этом отношении является способность околонейтальных и особенно щелочных подземных вод осаждать элементы-гидролизаты с минимальными произведениями растворимости гидроксидов, такие как Be , $Fe(III)$, Al (см. рис. 14.6). В результате процессов гидролиза подземные воды даже на участках загрязнений сохраняют оптимальный по ГОСТу «Вода питьевая» химический состав. В связи с этим правомерно говорить о *буферности* химического состава по отношению к загрязняющим веществам.

Существует гомогенная и гетерогенная буферность гидрогеохимических систем. Для нас важнейшее значение имеет гомогенная буферность, определяемая нейтрализацией загрязняющих веществ самих подземных вод.

Распределения большей части химических элементов, а также значительной части органических веществ в подземных водах определяются их кислотно-щелочными и окислительно-восстановительными состояниями. Эти суммарные геохимические показатели подземных вод лимитируют и определяют вероятность большей части химических реакций в подземных водах, а также управляют ими. Поэтому основой буферности подземных вод является их способность сохранять такие оптимальные E_h-pH состояния, которые препятствуют накоплению в них нормируемых компонентов. В связи с этим буферность подземных вод определяется емкостью E_h-pH систем подземных вод. Система является забуференной, если в ней присутствуют такие E_h - и pH -задающие вещества, которые способны противостоять внешним воздействиям, вызываемым загрязня-

ющими веществами и сохранять общую Eh—pH устойчивость системы.

Из всех видов pH-буферности подземных вод для нас важнейшее значение имеет карбонатная щелочная буферность, определяемая из реакции $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ соотношением $a_{\text{H}^+} = a_{\text{CO}_2} / (K \cdot a_{\text{HCO}_3^-})$ или $\text{pH} = \lg K + \lg a_{\text{HCO}_3^-} - \lg a_{\text{CO}_2}$ (это выражение означает, что кислотная буферность системы растет с увеличением $a_{\text{HCO}_3^-}$ и уменьшением a_{CO_2}). Окислительно-восстановительная буферность подземных вод определяется соотношением окисленных и восстановленных форм переменновалентных элементов ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и др.). Чем ниже концентрации Eh- и pH-задающих компонентов, тем меньше буферные способности подземных вод, поскольку в этих условиях уже небольшие содержания загрязняющих веществ способны изменить Eh—pH состояния подземных вод. Отсюда более точно буферность подземных вод определяется как способность их Eh—pH систем сохранять такие оптимальные соотношения между Eh- и pH-задающими компонентами, которые препятствуют накоплению в них загрязняющих веществ.

В настоящее время известно, что буферность подземных вод далеко неодинакова в отношении различных загрязняющих веществ. Из результатов специальных гидрогеохимических исследований следует, что подземные воды могут обладать высокой буферностью в отношении многих неорганических компонентов. Классическим примером подземных вод, обладающих высокой буферностью в отношении изменения pH являются воды с высокими содержаниями HCO_3^- . Такие воды всегда активно противостоят кислым дождям и кислым стокам, поскольку высокие концентрации HCO_3^- нейтрализуют H^+ и оптимальные значения pH сохраняются. Высокобуферными в отношении окислительно-восстановительного потенциала надо считать грунтовые воды со свободной поверхностью, имеющие постоянный приток O_2 . Такие подземные воды способны к самоочищению от многих переменновалентных элементов, например от Fe^{3+} , Mn^{2+} и др.

В отношении же органических веществ буферность подземных вод оказывается всегда меньшей. Геохимическое обоснование этого положения следующее: количество органических веществ, которое может окислить подземная вода всегда незначительно. Причина в том, что подземные воды, взаимодействующие с атмосферой, могут содержать максимум 14—15 мг/л кислорода. Между тем химическое потребление кислорода (ХПК) многих техногенных органических веществ весьма велико — для окисления 1 мг таких органических веществ необходимы многие миллиграммы кислорода. Это означает, что поступление неокисленных органических веществ в подземные воды должно быстро снижать Eh подземных вод. Это и про-

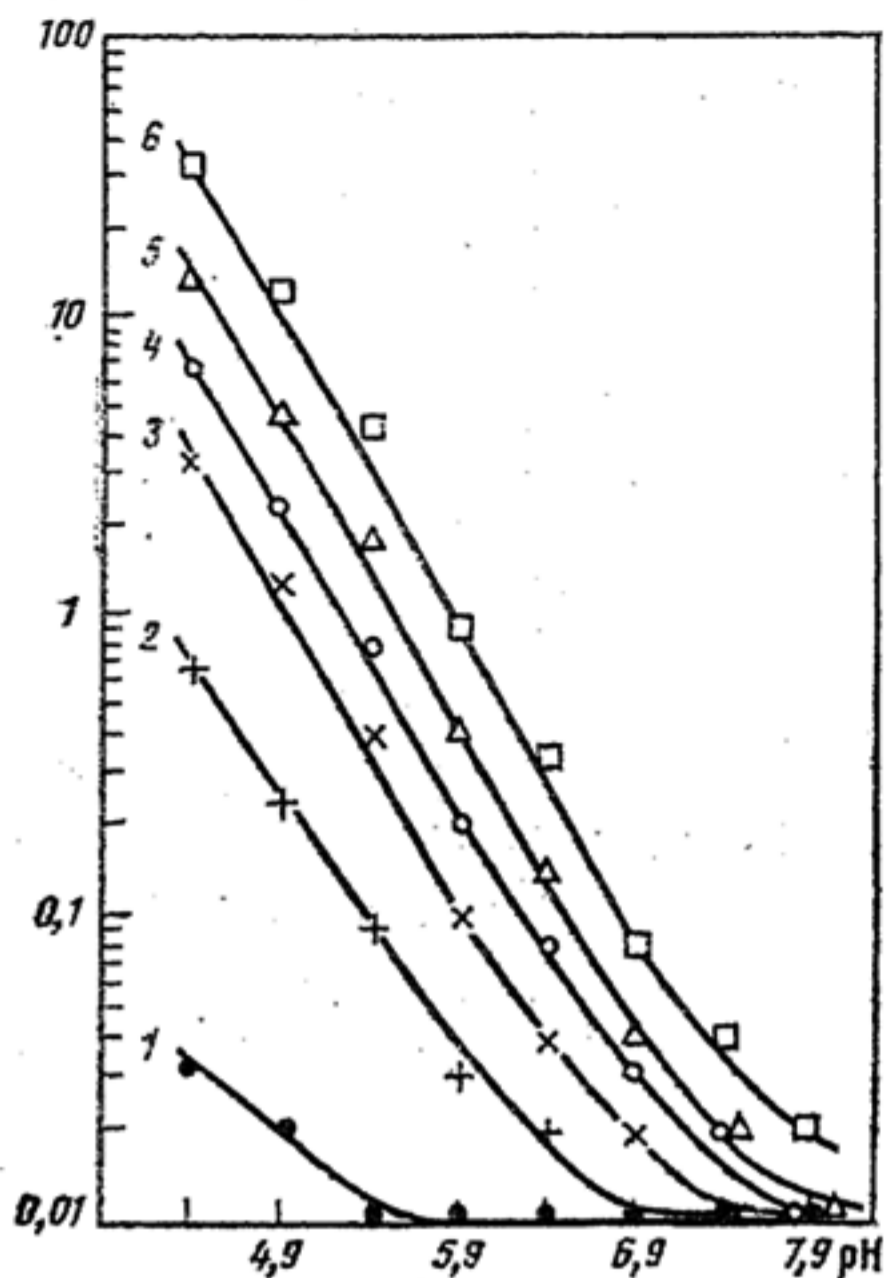
$\Sigma \text{Fe}(\text{III}), \text{мг/л}$ 

Рис. 14.7. Изменение концентраций Fe^{3+} в равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$ в подземных водах, содержащих различные концентрации фульвокислоты в зависимости от pH (расчетные данные Г. А. Соломина для 25°C):

1—6 — концентрация ФК в растворе, мг/л: 1 — нет; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 50

исходит в реальных гидрогеохимических ситуациях. Eh подземных вод, в которые поступают органические вещества быстро снижается до 100—150 мВ и менее.

Органические вещества в подземных водах находятся в различных стадиях окисления и приближения к равновесным состояниям. При постоянном поступлении неокисленных органических веществ в подземные воды релаксация гидрогеохимических систем к равновесным состояниям оказывается невозможной, поскольку тех концентраций кислорода, которые содержат подземные воды всегда недостаточно для окисления органических веществ. Поэтому в таких случаях в подземных водах не проявляется буферность, они не самоочищаются и, следовательно, качество их прогрессивно ухудшается.

Из рассмотренных теоретических представлений о емкости буферных систем следует возможность определения тех количеств загрязняющих веществ, которые может связать подземная вода без ущерба для своего качества. Так, можно рассчитать концентрации HCO_3^- в подземных водах, которые могут нейтрализовать кислые дожди и стоки различного химического состава, а также те концентрации бериллия, железа, алюминия и других элементов-гидролизатов, которые может осадить подземная вода данного химического состава (рис. 14.7). Такие расчеты даже при наличии сложных явлений комплексобразования не представляют трудности, поскольку имеются компьютерные программы, позволяющие моделировать любые

геохимические ситуации. Из понятия буферности и возможности ее численного расчета следуют возможности определения тех *допустимых техногенных нагрузок*, которые могут выдержать подземные воды различного химического состава, т. е. возможности определения экологических емкостей различных геохимических типов подземных вод. Под *допустимой нагрузкой* или *экологической емкостью* подземных вод понимаются такие концентрации загрязняющих веществ, которые могут быть приняты и переработаны подземными водами без ущерба для их качества, определяемого по ГОСТу.

В настоящее время производится расчет допустимых нагрузок в отношении большинства химических элементов, мигрирующих в неорганических и органических формах. Определение допустимых нагрузок, вызываемых органическими загрязнениями, осложнено отсутствием термодинамических характеристик многих индивидуальных техногенных органических веществ. Этот вопрос решается пока только на качественном уровне.

В заключение следует отметить, что среди компонентов загрязняющих веществ имеются такие, буферность подземных вод по отношению к которым не может проявляться. Это вещества, образующие хорошо растворимые соединения с катионами и анионами подземных вод — это прежде всего, соединения азота NO_3^- , NO_2 . Буферность подземных вод по отношению к ним не проявляется, поскольку в условиях постоянного Еп эти компоненты всегда образуют хорошо растворимые соединения, а в случае его колебания они, изменяя валентность, переходят в другие, не менее растворимые формы. Подземные воды оказываются беззащитными перед этими компонентами и не могут самоочищаться от них.

14.7. ГЕОХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Геохимико-экологические последствия загрязнений подземных вод разнообразны. Все новые геохимические явления (изменение концентраций химических элементов, возникновение новых геохимических типов подземных вод, инверсия окислительно-восстановительной зональности и др.) всегда ведут к возникновению новых геохимико-экологических ситуаций. Но среди всех этих геохимических явлений в настоящее время наиболее важное значение имеют возникновение новых «техногенных» гидрогеохимических провинций, а также миграционных форм химических элементов. Эти геохимические явления аккумулируют в себе большую часть отрицательных экологических последствий загрязнений подземных вод.

Новые «техногенные» гидрогеохимические провинции имеют все внешние свойства естественных гидрогеохимических

провинций (см. раздел 10.2.2) с тем отличием, что источником высоких концентраций химических элементов в их подземных водах является деятельность человека (стоки загрязняющих веществ, сельскохозяйственные загрязнения, нарушение естественных гидродинамических взаимодействий между водоносными горизонтами и др.). Среди таких новых провинций важнейшее значение приобрели гидрогеохимические провинции нитратных и аммонийных грунтовых вод в сельскохозяйственных регионах.

Другим важным экологическим последствием загрязнений подземных вод являются изменение миграционных форм химических элементов и приобретение ими в связи с этим новых биохимических свойств. Происходящие в загрязненных водах трансформации миграционных форм элементов имеют не только геохимические, но и экологические последствия, поскольку при этом могут происходить преобразования менее токсичных форм элементов в более токсичные. Как отмечалось выше, при снижении Eh подземных вод менее токсичные соединения NO_3^- и $As(V)$ трансформируются в более токсичные NO_2^- , NH_4^+ и $As(III)$. Но это наиболее простые трансформации в загрязненных подземных водах. Более сложными и видимо более экологически опасными являются процессы метилирования многих химических элементов в подземных водах. Метильный радикал широко распространен в гидрогеохимических системах. Он обязан своим происхождением микробиологическим процессам, происходящим в анаэробных ситуациях, и многие органические вещества имеют конечным продуктом своих биохимических трансформаций CH_3^- . Халькофильные элементы образуют с ним весьма токсичные соединения — это метилированные соединения ртути $(CH_3)_2Hg$, мышьяка $(CH_3)_3As$, свинца $(CH_3)_2Pb$, олова $(CH_3)_4Sn$, германия $(CH_3)_4Ge$ и др. Растворимость этих соединений велика ($n \cdot 10$ — $n \cdot 100$ мг/л) и это определяет возможность их накопления в загрязненных подземных водах.

Приобретение подземными водами новых экологических качеств определяется и расширением геохимических диапазонов миграции многих химических элементов, вследствие увеличения их возможностей для комплексообразования, особенно с органическими веществами. В естественных условиях формирования химического состава околонефтральных маломинерализованных подземных вод мы имели комплексообразование химических элементов (Fe, Al, Cu и др.) преимущественно с фульво- и гуминовыми кислотами. Но изучая загрязненные подземные воды, мы вступаем в совершенно новую и малоизведанную пока в геохимическом отношении область техногенной гидрогеохимии. Действительно, органические вещества являются преобладающим компонентом различных видов загрязняющих

стоков. Видовое число органических веществ, обнаруживаемых в настоящее время в загрязненных подземных водах, уже достигает нескольких десятков тысяч. Идентифицировано очень большое число органических карбоновых кислот (уксусная, лимонная, салициловая, тартратная и др.), обнаружены аминокислоты (аспарагиновая, глютаминовая, глициновая, аланиновая, лизиновая и др.). Многие из них активно участвуют в процессах комплексообразования. Так, устойчивость соединений Fe^{3+} с салициловой кислотой, превышает pK_1 17, а соединений Cu^{2+} со многими аминокислотами — 10 и т. д. Относительно малые концентрации всех этих органических веществ в загрязненных подземных стоках компенсируются высокой устойчивостью образуемых ими комплексных соединений. Важнейшее следствие такого комплексообразования — расширение Eh—pH-границ водной миграции элементов-комплексообразователей, таких как Fe^{3+} , Hg^{2+} , Be^{2+} , Cr(III) и др.

В загрязненных подземных водах они обнаруживаются в таких Eh—pH ситуациях, которые вне явлений комплексообразования были для них запрещены и невозможны. Так, в настоящее время наблюдаются повышенные (десятки миллиграммов на литр) концентрации Fe^{3+} в кислородсодержащих околонейтральных подземных водах при Eh, значительно превышающих пределы его нахождения в подземных водах, исходя из Eh—pH диаграммы Fe— H_2O . В присутствии органических веществ Fe^{3+} удерживается в подземных водах с pH~5 до значений Eh порядка +400—450 мВ. Одновременно расширяются и нижние Eh-границы нахождения Fe^{3+} в подземных водах, поскольку в присутствии органических веществ, участвующих в комплексообразовании, стандартные потенциалы системы Fe(III)—Fe(II) основательно снижаются (см. раздел 10.2.2).

В присутствии органических веществ в околонейтральных подземных водах находится бериллий ($0,0n — 0, n$ мг/л) хотя вне явлений комплексообразования, вследствие низкого (порядка $n \cdot 10^{-22}$) $PP_{Be(OH)_2}$ это невозможно. В таких же водах имеется ртуть (до $0, n$ мг/л) и т. д. Причина заключается в том, что скрытый в устойчивом комплексном соединении элемент-гидролизат защищен от гидролиза и подвергается ему в гораздо меньшей степени.

Контрольные вопросы

1. Что такое техногенез и как он влияет на геологическую среду?
2. Вспомните, как формулировал В. И. Вернадский понятие о ноосфере.
3. Назовите основные причины загрязнения подземных вод.
4. Что Вы знаете о нитратном загрязнении?

5. Охарактеризуйте геохимические свойства органических загрязнений и радиоактивных веществ.
6. Сравните геохимические типы загрязненных подземных вод.
7. Оцените геохимико-экологические последствия загрязнения подземных вод.

Глава 15

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОГНОЗОВ, МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ.

Гидрогеохимический прогноз в гидрогеологии — это вероятностное предсказание изменений химического состава подземных вод, происходящих во времени и пространстве под влиянием естественных и искусственных факторов. Особое значение гидрогеохимические прогнозы приобретают в настоящее время, когда качество подземных вод хозяйственно-питьевого назначения может быстро изменяться под влиянием различных загрязняющих веществ и нерационального эксплуатационного водоотбора. Поэтому такие прогнозы — одна из первостепенных задач современной гидрогеологии, они имеют исключительно важное значение для своевременной разработки и проектирования водоохраных мероприятий, сохранения и улучшения качества воды, управления этим качеством; они необходимы для обеспечения оптимального функционирования эксплуатационных водозаборов. В настоящее время такие прогнозы осуществляются на основе самых различных путей и методов, начиная от относительно простых (анализ результатов смешения вод разного химического состава графическими и расчетными методами) и кончая сложными компьютерными решениями задач массопереноса на основе методов физико-химической гидродинамики и кинетики. Пути и методы гидрогеохимического прогнозирования зависят от конкретных задач прогноза, стадии гидрогеологических забот, гидрогеологических и гидрогеохимических ситуаций, возможностей приложения к ним существующих расчетных средств, степени обеспеченности таких расчетных средств необходимой информацией о происходящих процессах и т. д.

Все методы прогнозирования делятся на два основных типа: интуитивные и формализованные. К числу *интуитивных методов* относят широко распространенный метод *экспертных оценок*, который представляет собой индивидуальные или коллективные суждения специалистов о дальнейшем развитии объекта. Такие суждения выполняются на основе мобилизации профессионального опыта и интуиции специалистов-профессионалов в данном вопросе. Методы экспертных оценок используются при анализе объектов, развитие которых не поддается формализации на основе методов точных наук, т. е. для кото-

рых пока невозможно разработать адекватную модель. Иными словами с помощью метода экспертных оценок дают порядковые оценки процессов и явлений, не поддающихся пока измерению. К *формализованным методам* относят: а) *методы экстраполяции и интерполяции*, основанные на статистическом изучении гидрогеохимических явлений и б) *методы моделирования*, основанные на построении и изучении вспомогательных созданных нами искусственных систем, называемых *моделями*. В гидрогеохимии используют все эти методы, но наиболее эффективными являются методы моделирования гидрогеохимических явлений, поскольку физические и химические процессы, составляющие основу этих явлений, уже относительно хорошо изучены и сами эти явления могут быть формализованы и выражены с помощью различных физических и химических моделей, математически реализуемых с помощью ЭВМ.

15.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О МОДЕЛИРОВАНИИ И МОДЕЛЯХ В ГИДРОГЕОХИМИИ

Моделирование — это метод изучения объекта или процесса, в ходе которого исследуется не сам объект, а некоторая вспомогательная, созданная нами система, называемая *моделью*.

В настоящее время в гидрогеохимии существует увлечение использованием понятия «модель». Но далеко не каждая «модель» может быть использована при количественном моделировании гидрогеохимических явлений и их прогнозировании. В гидрогеохимии существуют различные виды моделей. К первым из них относятся так называемые *портретные* — или *фотографические* модели, фиксирующие какие-то определенные гидрогеохимические качества гидрогеологической структуры. К таким моделям относятся гидрогеохимические карты, гидрогеохимические разрезы и т. д. Эти модели могут быть использованы только для качественного прогноза гидрогеохимических явлений. Количественных решений на основе таких моделей получить нельзя.

Второй тип моделей — *генетические*, которые дают возможность рассчитывать гидрогеохимические явления и прогнозировать их. Такие модели выражаются различными количественными зависимостями и формулами. В основе этих моделей лежат принципы точных фундаментальных наук (физики, химии, математики). Примерами являются модель комплексообразования элементов в подземных водах, основанная на принципах химической термодинамики; модель конвективного и молекулярно-диффузионного переноса веществ и др. Эти количественные модели включают в себя возможность таких явлений, которые мы еще не наблюдали, но при определенных граничных геохимических, термобарических или гидродинамических усло-

виях можем наблюдать. Используя такие модели, и, варьируя граничными условиями, можно определять и вычислять результаты различных процессов, происходящих в гидрогеологических структурах. Именно в этом заключается прогностическая сила и смысл генетических моделей.

Исходя из общей теории моделирования и управления, сформулируем общие требования к прогностическим моделям:

— модель должна соответствовать современному научному уровню знаний о процессах, происходящих в гидрогеохимических системах;

— модель должна находиться в определенном соответствии с самим познаваемым объектом в отношении некоторых заданных критериев, т. е. должна обладать свойством адекватности;

— в ходе познания и прогнозирования модель должна быть способной замещать по определенным критериям сам объект и реакции модели на внешние возмущения должны быть подобны реальным природным реакциям, т. е. модель должна обладать свойством адаптивности.

Важно знать, что модель следует рассматривать только как средство для решения определенных конкретных задач. Она должна иметь определенную цель и быть нацеленной на ее решение. Не может быть модели вообще, в безотносительном понимании. Больше того, даже при наличии уже определенных универсальных моделей и математических компьютерных программ их реализации, при решении определенных гидрогеохимических задач обычно выполняется модификация этих универсальных моделей и программ специально для решения этих конкретных задач с учетом геологических гидрогеологических и геохимических свойств природного объекта.

Важнейшим вопросом является оптимальный предел факторов, учитываемых в модели, обеспечивающий ее максимальную адекватность реальности. Малое число учитываемых факторов делает модель несовершенной, а слишком большое их число усложняет модель и увеличивает ее погрешность, так как суммируются погрешности каждого из многочисленных факторов. Поэтому в тех случаях, когда мы имеем дело с необходимостью моделирования процессов в сложных гидрогеохимических системах, используют прием расчленения таких сложных систем на менее сложные, простые подсистемы ограниченные или одним каким-либо процессом или совокупностью однотипных по своей геохимической направленности процессов. И, таким образом, сложные гидрогеохимические модели с большим числом факторов в ходе моделирования обычно разбиваются на определенную последовательность менее сложных моделей, соответствующих последовательности протекающих в системе процессов и сохраняющих адекватность реальности при минимальных погрешностях в описании этих процессов.

При моделировании гидрогеохимических явлений и процессов важно знать, что ЭВМ — это средство не только для счета на новом качественном уровне, но и для решения самых разнообразных задач, решение которых в «домашинное время» было невозможно. Прежде всего, это возможность *вычислительного эксперимента*. Дело в том, что прямое адекватное экспериментальное изучение природных гидрогеохимических явлений практически невозможно. Главными препятствиями на пути эксперимента являются: а) многокомпонентность природных систем; б) время их существования и функционирования; в) метастабильность многих реакций в эксперименте; г) неизбежность упрощения и изменения систем; д) необходимость проведения большого числа экспериментов и т. п.

Компьютерный вычислительный эксперимент при правильном выборе модели и определении граничных условий часто оказывается более эффективным, чем прямой эксперимент, поскольку существует возможность вычислительного определения геохимических эффектов любых процессов при любых граничных условиях и параметрах их протекания.

Другие важные возможности ЭВМ связаны с решениями так называемых *обратных задач*. В моделировании обычно используют такое понятие как обратная связь. Это воздействие выходных величин какой-то определенной системы на входные величины этой системы. На основе обратной связи и решают эти обратные задачи. Типичный пример решения обратной задачи в гидрогеохимии — это установление условий и параметров формирования химического состава подземных вод по его конечному естественному или заданному состоянию. Эта важная возможность моделирования позволяет решать задачи управления качеством подземных вод. Их сущность заключается в решении вопроса; как надо изменить химический состав подземных вод и условия его формирования для того, чтобы концентрация нормируемого элемента не превышала ПДК.

В то же время надо отчетливо представлять, что при всех этих больших возможностях ЭВМ, не сама машина решает задачу — эту задачу решает работающий на ней человек. ЭВМ это мощное вычислительное средство с очень большими возможностями решения различных задач, но качество решения этих задач зависит от того насколько была правильно выбрана модель, насколько она адекватна природной реальности и насколько правильно были оценены вероятные процессы с позиций их геохимической реальности, количественных характеристик и граничных условий протекания.

Приведем еще некоторые определения, применяемые в моделировании. В технологии моделирования используют понятия «алгоритм», «программа» и «язык программирования». *Алгоритм* — это совокупность правил, определяющих эффектив-

ную процедуру решения вычислительной задачи. Это точное предписание, регламентирующее последовательность выполняемых вычислительных и логических действий и определяющее наши действия в ходе преобразования информации для решения конкретной задачи. Мы уже давно, правда не сознавая этого, живем в мире алгоритмов. Например, правило сложения или правило вычисления квадратного корня, это тоже алгоритмы. Выполнить алгоритм — это значит выполнить определенную последовательность действий. *Программа* — это распоряжение для вычислительной машины, в своей сущности это описание алгоритма решения задачи, заданное и записанное на языке вычислительной машины. Дело в том, что разные типы ЭВМ имеют различные языки и ЭВМ может выполнить программу действий, записанную только на том языке, на который она рассчитана. В связи с этим созданы различные языки программирования. *Язык программирования* — это формальный язык общения человека с ЭВМ, предназначенный для описания совокупности действий, выполнение которых обеспечит решение требуемой задачи. В настоящее время имеется несколько языков программирования (АЛГОЛ-60, ФОРТРАН, ПЛ-1, ПАСКАЛЬ, БЕЙСИК). Для решения гидрогеохимических задач на используемых больших и персональных ЭВМ чаще используют разные модификации ФОРТРАНа (его название происходит от английских слов Formula translator) и ПЛ-1 (Programming Language).

15.2. СОСТОЯНИЕ, ЗАДАЧИ И ПУТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Исторически сложилось так, что в гидрогеологии при прогнозе изменений химического состава подземных вод длительное время использовали так называемые *гидродинамические методы*, основанные преимущественно на *транспортных* моделях (это модели конвекции, поршневого вытеснения и др.). Такие модели довольно полно описывают перемещение подземных вод в водоносных системах, но обычно недостаточно учитывают геохимические взаимодействия как в гомогенных системах подземных вод, так и в гетерогенных системах «подземная вода — порода». Распределения компонентов химического состава подземных вод при использовании таких моделей обычно прогнозируются в предположении совместного и одновременного движения растворителя и растворенного вещества на основе механических параметров переноса. При использовании таких транспортных моделей фронт растворенного вещества должен возрастать одновременно с увеличением скорости потока подземных вод. Иногда в таких моделях учитывается

гидродисперсия вещества, результатом которой является размыв фронта движения растворенного вещества (см. раздел 5.2.3).

Во всех этих случаях геохимическое поведение растворенного вещества чаще неизвестно и поэтому делаются различные субъективные предположения. Самым распространенным и вероятно наиболее неудачным из них является предположение о том, что растворенное вещество ведет себя консервативно и не взаимодействует с твердой фазой пород и веществом самой гомогенной фазы.

Менее грубые предположения состоят в том, что растворенное вещество подчиняется линейной адсорбционной изотерме. Иначе говоря, предполагается равновесное распределение между растворенным веществом в подвижной и твердой фазах, причем это распределение пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе. Даже в этом случае взаимодействия в системе «вода — порода» учитываются в понятиях самых простейших схематизированных физико-химических процессов, не соответствующих реальным геохимическим процессам, происходящим при движении подземных вод.

Между тем, из современной геохимии подземных вод известны следующие важные для прогноза гидрогеохимических явлений положения.

1. Все перемещения водных масс (в том числе связанных с загрязнениями, перетеканиями и др.) не только сопровождают привносом новых растворенных веществ, но и приводят к нарушению естественных физико-химических равновесий в системе «вода — порода», к созданию новых физико-химических условий миграции элементов. Особо важное значение при этом имеют изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний подземных вод. В то же время все изменения физико-химической среды подземных вод, происходящие при перемещениях водных масс, влияя на характер взаимодействий в системе «вода — порода», ведут к соответственным изменениям концентраций химических элементов.

2. С прогнозных позиций в гидрогеохимии различают два типа веществ. Во-первых, это *консервативные вещества*, которые практически не участвуют во взаимодействиях с веществом самих подземных вод и веществом пород (или такими взаимодействиями можно пренебречь при решении практических прогнозных задач). К таким веществам относятся хлор, бром, отдельные органические вещества, NO_3^- при высоких значениях Eh. Фронт движения этих веществ в подземных водах согласуется с фронтом движения самого растворителя и поэтому для прогноза их распространения в подземных водах можно использовать транспортные модели, учитывающие конвективно-диффузионный перенос и гидродисперсные явления и

не учитывающие гомогенные и гетерогенные взаимодействия этих веществ в гидрогеохимических системах.

Во-вторых, это *неконсервативные вещества*, которые активно участвуют в гомогенных и гетерогенных взаимодействиях в гидрогеохимических системах. Большая часть веществ подземных вод, как естественных, так и привносимых с загрязняющими стоками являются неконсервативными. Их концентрации и распределения в этих водах обусловлены взаимодействиями как с самим веществом подземных вод, так и с веществом вмещающих пород. Для элементов с переменной валентностью такие взаимодействия осложняются еще и окислительно-восстановительными реакциями. В случае таких взаимодействий фронт движения растворенных веществ не соответствует фронту движения растворителя — он преломляется и искажается. Применение к таким веществам транспортных моделей, не учитывающих геохимические взаимодействия, не может быть адекватным реальности и обычно завершается недостоверным прогнозом.

3. Свойство консервативности или неконсервативности химических веществ не всегда является абсолютным. Его проявление может зависеть от тех геохимических условий среды, в которой осуществляется миграция вещества. Например:

— F^- в HCO_3-Ca водах — неконсервативный компонент; он может взаимодействовать с Ca^{2+} и образовывать твердую фазу CaF_2 . Но в HCO_3-Na водах это уже консервативный компонент.

— Fe^{2+} в подземных водах с низкими положительными значениями Eh может проявлять свойство консервативности, но если Eh увеличится в околонеутральной среде до значений >250 мВ, то это уже будет неконсервативный компонент, подвергающийся окислению до Fe^{3+} и гидролизу с образованием твердой фазы $Fe(OH)_3$.

— NO_3^- при высоких (более 250 мВ в околонеутральной среде) значениях Eh проявляет свойство консервативности, но если Eh уменьшится, то NO_3^- трансформируется в NH_4^+ , активно участвующий в сорбционных и ионообменных процессах.

— WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и другие анионогенные компоненты, образующие хорошо растворимые соединения с натрием, в натриевых водах проявляют свойство консервативности, но в кальциевых водах неконсервативны.

Поэтому выбор прогнозной модели определяется соотношением подвижности и реакционной способности вещества в данной гидрогеохимической среде. Чем подвижнее вещество в данной среде, тем более должен быть учтен транспорт в прогнозных моделях, и наоборот, чем большей реакционной способностью оно обладает, тем большее значение в прогнозных

моделях должны приобретать параметры, характеризующие химические взаимодействия веществ.

Поэтому уже в 70-е годы в гидрогеологии возникла задача разработать такие количественные методы прогнозного моделирования гидрогеохимических явлений, которые учитывают не только транспорт веществ в гидрогеологических структурах, но и те геохимические взаимодействия, которые происходят при этом транспорте.

Однако исторически сложилось так, что в гидрогеологии разработка методов прогнозного моделирования гидрогеохимических явлений пока имеет два параллельных направления: первое направление основано на принципах химической термодинамики, второе — физико-химической гидродинамики и кинетики. Почему развиваются именно эти два направления?

Принципиально говоря, в гидрогеологии мы имеем дело с градиентными полями. Это означает, что физические и химические процессы, составляющие основу формирования химического состава подземных вод, в своем макровыражении являются неравновесными и необратимыми, так как протекают в крупных открытых системах, обменивающихся веществом и энергией с окружающей средой. Для таких неравновесных макросистем с необратимыми процессами наиболее корректный путь моделирования и прогнозирования гидрогеохимических явлений — это использование методов физико-химической гидродинамики и кинетики, учитывающий всю совокупность транспортных и геохимических явлений массопереноса в этих системах. Но в то же время общая неравновесность гидрогеохимических макросистем не означает полного отсутствия химических равновесных состояний в отдельных их частях. В разделе 2.3 было показано, что такие равновесные состояния в них, как результат стадийных превращений веществ, широко распространены и особенно характерны для гомогенных систем, например, карбонатных, сульфатных и т. д. Эти гомогенные системы релаксируют к равновесным состояниям очень быстро. Но равновесные состояния возникают также и в гетерогенных системах, как в простых, например, « $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ — подземная вода», « $\text{CaF}_2(\text{тв})$ — подземная вода», так и в более сложных, включающих несколько компонентов твердой фазы, например, « $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ — подземная вода — CaMgCO_3 », « $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ — подземная вода $\text{CaF}_2(\text{тв})$ и т. д. Мы также видели, что подобные равновесные состояния могут возникать и в отдельных частных системах, образуемых подземными водами с различными твердыми фазами силикатов (см. рис. 6.4).

15.3. ОБЩИЕ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ И МОДЕЛИРОВАНИЯ В ГИДРОГЕОХИМИИ

Независимо от того, какой путь моделирования гидрогеохимических явлений избирается для прогноза изменений химического состава подземных вод, построение моделей в гидрогеохимии имеет общие методологические принципы. Основой моделирования гидрогеохимических явлений и процессов являются гидрогеологические и геохимические представления и знания об объекте моделирования. Точность построения моделей в гидрогеохимии и степень их адекватности реальности зависит от уровня этих знаний. Поэтому существует определенная последовательность построения этих моделей [26].

Прежде всего необходимо построить качественную *геологическую (гидрогеологическую, гидрогеохимическую) модель* процесса или явления, которая должна аккумулировать в себе теоретические представления о них, конкретные природные и экспериментальные данные. Геологическая модель может описывать как процесс в целом, так и отдельные явления, входящие в него. Однако построить количественную основу геохимических процессов и решить проблемы гидрогеохимической практики чисто индивидуальным путем, т. е. по результатам геологических наблюдений без привлечения законов физики, физической химии и химии невозможно.

Далее на основе геологических, гидрогеологических и гидрогеохимических представлений об объекте строят его физико-химическую и математическую модели.

Физико-химическая модель отражает взаимосвязи компонентов геологической модели с помощью различных термодинамических и других физико-химических соотношений, учитывающих или неучитывающих динамику массопереноса и кинетику химических взаимодействий.

Математическая модель является подсобной реализационной моделью. Это средство для количественной реализации физико-химической модели. Она количественно описывает соотношения физико-химической модели с помощью систем уравнений и ограничений (условия минимальности термодинамического потенциала, уравнения массопереноса, кинетические ограничения и т. д.) и включает в себя методы и алгоритмы ее решения.

Таким образом, по времени построения геологическая модель должна всегда опережать физико-химическую и быть ее основой. Иные соотношения, когда физико-химическая модель обгоняет по времени реализации геологическую и, когда геологию «подлаживают» под такую физико-химическую модель, недопустимы в практике гидрогеохимического моделирования. В то же время необходимо знать, что полное количественное

описание гидрогеохимического явления может быть достигнуто только на основе сочетания всех перечисленных моделей (геологической, физико-химической и математической) в указанной последовательности построения.

Технологически процесс моделирования гидрогеохимических явлений всегда включает в себя систему обратной связи. Главным критерием пригодности различных моделей в гидрогеохимии является гидрогеологическая и гидрогеохимическая практики. Непрерывной и составной частью любого моделирования в гидрогеохимии должно быть постоянное сопоставление его результатов с реальными распределениями элементов в подземных водах. Таким образом, всегда должна выполняться природная корректировка моделей, обеспечивающая их адекватность реальности. В связи с этим процесс моделирования для решения прогнозных задач имеет несколько этапов: 1) постановка задачи; 2) гидрогеологический и гидрогеохимический анализы объекта прогнозирования; 3) построение физико-химической и математической моделей этого объекта; 4) тестовое апробирование модели и оценка соответствия расчетных данных реальным распределениям элементов в подземных водах; 5) совершенствование модели на основе системы обратной связи; 6) применение модели к конкретному объекту прогнозирования и выдача прогноза.

15.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ И ПРОЦЕССОВ, ОСНОВАННОЕ НА ПРИНЦИПАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Такое моделирование в дальнейшем будем называть *термодинамическим*. Его теоретические основы заложены Р. В. Гаррелсом, Г. Хелгесоном, Б. Н. Рыженко, И. К. Карповым, Ю. В. Шваровым, Г. А. Соломиным и др. Такое моделирование позволяет вполне корректно рассматривать и учитывать геохимические процессы как в гомогенных системах подземных вод, так и в гетерогенных с любыми фазовыми состояниями. Важное преимущество термодинамического моделирования заключается в возможности рассчитывать предельные концентрации химических элементов в подземных водах любого химического состава при их взаимодействии с породами. При этом достигается вполне адекватное реальности описание физико-химической сущности этих взаимодействий. Этому способствует прогрессирующее в последние годы познание физико-химической сущности процессов, составляющих основу формирования химического состава подземных вод. Хорошо разработанный аппарат химической термодинамики Гиббса позволяет давать формализованное описание таких процессов и выражать их в соответствующих физико-химических моделях гидрогеохимических явлений.

15.4.1. Гидрогеодинамические условия приближения реальных гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия

Методологической основой моделирования гидрогеохимических явлений, основанного на методах химической термодинамики, является положение о возникновении и существовании в гидрогеохимических системах частичных или локальных химических равновесий. Их характеристика дана в разделе 2.3. Здесь рассмотрим те гидрогеодинамические ситуации, которые ведут к возникновению таких равновесий.

Среди гидрогеодинамических условий важнейшим фактором, влияющим на приближение гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия, является скорость движения подземных вод. Если, в частной закрытой гетерогенной системе отсутствует движение воды, или $v \rightarrow 0$, то равновесное состояние является обязательным конечным состоянием этой системы. В этом случае единственным фактором, определяющим приближение системы к равновесному состоянию, является скорость реакции. Продукты реакции при этом из системы не удаляются и существующий в этой системе градиент химического потенциала ликвидируется только вследствие перехода в раствор или осаждения в твердую фазу компонентов системы. В итоге происходит насыщение водной фазы по каким-либо соединениям, градиент ликвидируется и система становится равновесной.

В реальных же гидрогеохимических системах, в которых существует движение подземных вод, приближение системы к равновесному состоянию или ее удаление от этого состояния определяется соотношением скорости реакций, приближающей систему к равновесию, и скоростью движения подземных вод, регулирующей возникновение и сохранение градиента химического потенциала в системе. Сущность здесь заключается в том, что скорость движения подземных вод является тем фактором, который определяет отвод продуктов реакции. Чем меньше будет скорость движения подземных вод, т. е. чем меньшим будет отвод продуктов от поверхности взаимодействия в системе «твердая фаза — водная фаза», тем большими будут концентрации компонентов в водной фазе. В результате градиент химического потенциала в такой гетерогенной системе всегда уменьшается по мере снижения скорости движения подземных вод. Поэтому при определенной минимальной скорости движения подземных вод уменьшение отвода продуктов реакции приводит к равенству химического потенциала каждого компонента в системе «водная фаза — твердая фаза» и в этой системе наступает состояние химического равновесия. Покажем динамику такого приближения и его геохимические последствия на

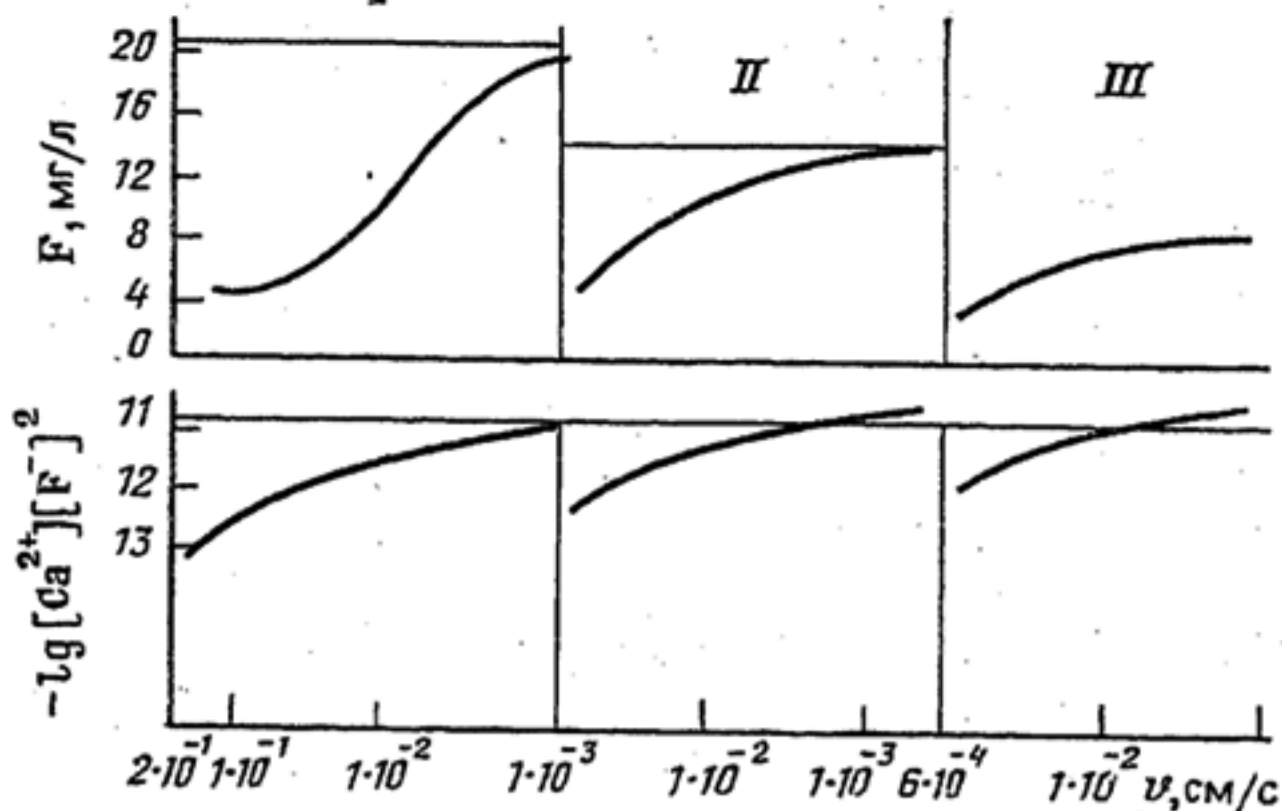
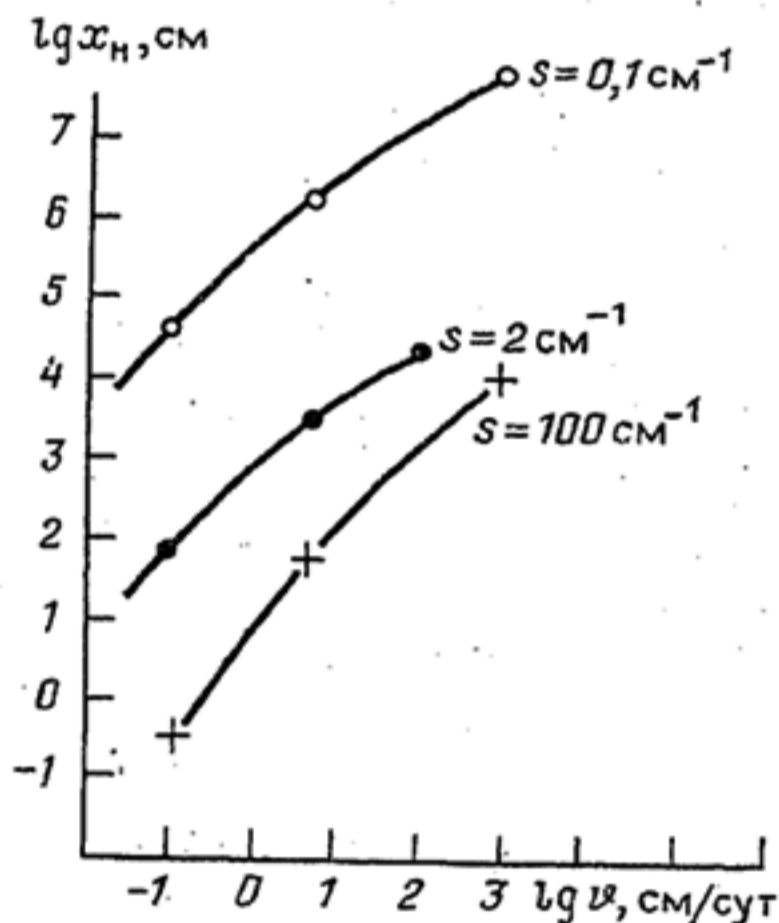


Рис. 15.1. Динамика изменения содержания фтора и произведения $[Ca^{2+}] \times [F^-]^2$ при взаимодействии растворов $HCO_3-Na(I)$, $SO_4-Na(II)$ и $Cl-Na(III)$ состава с флюоритом при различной скорости фильтрации растворов (концентрация растворов 0,1 моль/кг). Расчетные равновесные концентрации в каждой системе показаны горизонтальной линией

Рис. 15.2. Зависимость расстояния x , на котором достигается равновесная с CaF_2 концентрация фтора в подземных водах от скорости фильтрации v и удельной поверхности s контакта флюорита с водой (результаты моделирования на ЭВМ Е. В. Добровольского)



примере фторидной системы. Из рис. 15.1, составленного на основе специальных экспериментальных исследований, видно, что уменьшение скорости фильтрации, т. е. скорости отвода продуктов растворения от поверхности реакции, приводит к увеличению концентраций фтора и кальция в растворе и достижению ими стадии насыщения. Соответственно, чем выше скорость фильтрации подземных вод, тем большее расстояние должна пройти подземная вода, чтобы достичь равновесного состояния в частной гетерогенной системе (рис. 15.2). Как только раствор при данной скорости фильтрации становится насыщенным, дальнейшего растворения не происходит и концентрации компонентов при последующем уменьшении скорости становятся постоянными, соответствующими расчетным равновесным. Таким образом, с определенного предела скорости фильтрации концентрации фтора и кальция достигают на-



Рис. 15.3. Схема изменения степени насыщения подземных вод различными соединениями с в зависимости от скорости их движения

1—3 — соответственно трудно $Al(OH_3$ и др.), средне (CaF_2 , $CaCO_3$ и др.) и хорошо ($NaCl$ и др.) растворимые соединения

сыщения по CaF_2 и при дальнейшем уменьшении скорости эти концентрации в данной гетерогенной системе определяются только равновесиями $CaF_{2(ТВ)} = Ca^{2+} + 2F^-$. При этом здесь важно понять что при минимальных (т. е. ниже критических) скоростях фильтрации в условиях химического равновесия концентрации фтора и кальция зависят уже не от геохимических свойств пород, а только от химического состава подземных вод. В связи с этим в условиях равновесия воды одинакового химического состава независимо от геохимического типа пород содержат близкие концентрации фтора, соответствующие рассчитанным для данных систем. Влияние геохимических особенностей пород значительно только на первых стадиях взаимодействий, когда система неравновесна и далека от равновесных состояний. Отсюда важное следствие — результаты моделирования системы « CaF_2 — подземные воды**» могут быть использованы для прогноза предельных концентраций фтора и загрязненных подземных водах, формирующихся в любых геохимических типах пород.

Мы рассмотрели только одну из многих гидрогеохимических систем. Но различные вещества, участвующие в таких гидрогеохимических системах имеют разные растворимости и поэтому различные гетерогенные гидрогеохимические системы имеют разную динамику приближения к равновесным состояниям в поле скоростей фильтрации подземных вод. В этом отношении существует связь между растворимостью различных соединений и динамикой приближения гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия. Установлено, что чем меньше растворимость соединения, тем больше сдвигается состояние химического равновесия в данной частной системе в сторону больших скоростей фильтрации (рис. 15.3). Это означает, что чем менее растворимо соединение, тем большей может быть критическая скорость, при которой система становится равновесной, и тем больше диапазон оптимальных скоростей, при которых в системе сохраняется равновесное состояние. Отсюда следует, что условия благоприятного оптимального использования методов химической термодинамики при прогнозе

качества подземных вод, формирующихся при гетерогенных взаимодействиях, определяются: а) уменьшением скорости фильтрации подземных вод; б) снижением растворимости твердой фазы, участвующей во взаимодействиях.

15.4.2. Теоретические геохимические основы, закладываемые в термодинамическое моделирование

Теоретической основой термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений и процессов являются современные представления о миграционных формах химических элементов в подземных водах и их влиянии на гомогенные и гетерогенные геохимические процессы. В главе 3 было показано, насколько разнообразными могут быть миграционные формы химических элементов, особенно комплексные, в подземных водах. Для целей термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений важно знать, что растворимость твердой фазы возрастает пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы с компонентами водной фазы. Чем устойчивее комплексное соединение компонента в растворе, тем интенсивнее переходит этот компонент из твердой фазы в раствор.

Исходя из всеобщего характера ассоциации растворенных в воде частиц и основанной на этом модели процесса растворения, величину концентраций любого химического компонента в природном растворе можно рассматривать и вычислять как обусловленную равновесиями между твердой фазой и соответствующими комплексными формами элемента в водной фазе. Так, при растворении твердой фазы, например, CaCO_3 , в чистой воде выражение для концентрации кальция будет иметь вид:

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaOH}^+} + \dots \quad (15.1)$$

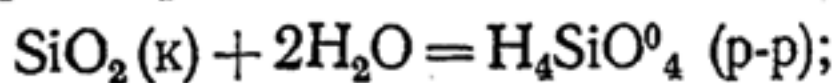
При растворении твердой фазы CaCO_3 в растворе другого вещества, например NaCl необходимо принять во внимание ассоциацию частиц растворяющегося вещества (Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-}) с частицами растворенного вещества (Na^+ и Cl^-):

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaCl}^+} + \dots \quad (15.2)$$

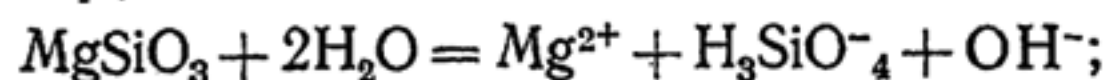
Чем устойчивее комплексные соединения в правой части этих уравнений, тем растворимее твердая фаза.

Каким образом учитывается совокупность процессов, происходящих при взаимодействии подземной воды с различными минералами и породами?

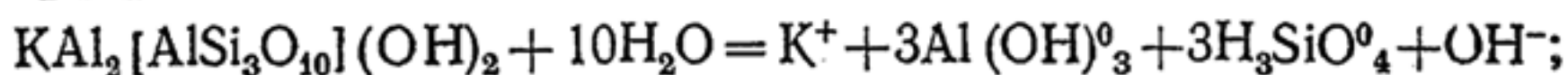
При взаимодействии интрузивной породы с чистой водой рассматривают равновесия между устойчивыми при данных параметрах твердыми фазами и раствором:



кварц



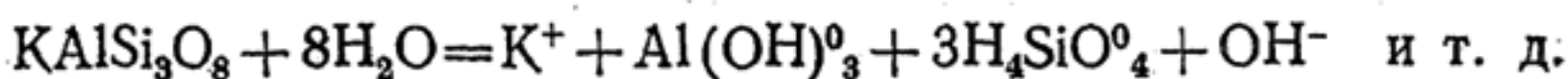
энстатит



мусковит

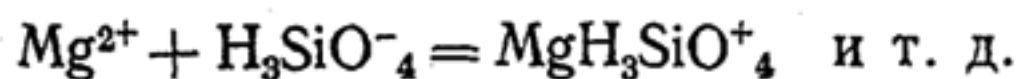
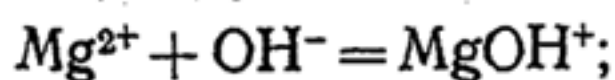
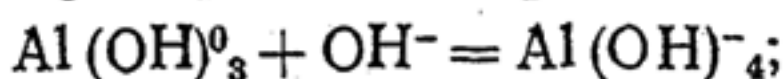
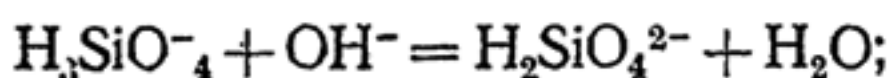
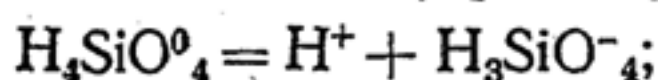


альбит



микроклин

Одновременно необходимо учесть реакции диссоциации — ассоциации между растворенными частицами типа:

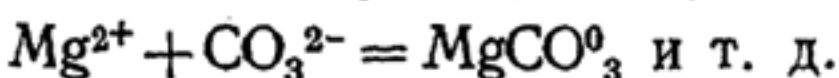
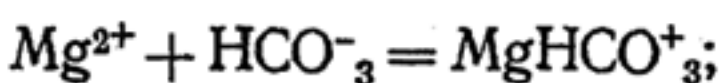


Валовая концентрация каждого элемента в растворе над твердой фазой рассчитывается как сумма концентраций его различных форм:

$$m_{\Sigma\text{Si}} = m_{\text{H}_4\text{SiO}^0_4} + m_{\text{H}_3\text{SiO}^-_4} + m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} + \dots \quad (15.3)$$

$$m_{\Sigma\text{Mg}} = m_{\text{Mg}^{2+}} + m_{\text{MgOH}^+} + m_{\text{MgH}_3\text{SiO}^+_4} + \dots \text{ и т. д.} \quad (15.4)$$

Введение в систему новых количеств компонентов или новых компонентов приводит к взаимодействию между ними и первоначальным раствором, сформировавшимся над твердой фазой. Так, введение в систему углекислоты приводит, с одной стороны, к понижению щелочности раствора над твердой фазой и, следовательно, к понижению концентраций тех форм химических элементов, которые характерны для щелочной среды ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, MgOH^+ и т. п.), а с другой, — к ассоциации (комплексобразованию) между существующими в растворе частицами и частицами вводимых компонентов



Принципы равновесной термодинамики приложены не только к изолированным и закрытым системам, но и к познанию яв-

лений в открытых системах. *Открытыми* называют системы, обменивающиеся веществом и энергией с окружающей средой. Расчеты таких систем ведутся по обычной равновесной схеме. Рассмотрим один из примеров такого расчета. Если у нас имеется постоянный стационарный источник CO_2 (например, открытая к атмосфере система подземных вод, взаимодействующих с алюмосиликатными породами), то он будет постоянно возобновлять массу углекислоты, уходящую на образование HCO_3^- ($\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$). Поступающая в систему углекислота будет приходить в равновесие со всеми соответствующими компонентами на всех стадиях взаимодействий в данной гидрогеохимической системе. Таким образом, в данной открытой системе выполняют обычный расчет равновесий при постоянном источнике вещества извне. В этом случае увеличение значений $T:Ж^*$ имитирует постепенное увеличение степени взаимодействия в системе «вода — порода», происходящее при погружении подземных вод в гидрогеологической структуре. Поскольку алюмосиликатная порода содержит катионы сильных оснований и слабых кислот, при взаимодействии с водой, не содержащей CO_2 , реакция результирующего раствора должна иметь щелочный характер. Если же происходит взаимодействие водного раствора CO_2 с алюмосиликатной породой, то при малых значениях $T:Ж$ раствор имеет $\text{pH} < 7$. Затем происходит полная нейтрализация и при высоких величинах $T:Ж$ pH раствора становится больше 7. Причина заключается в том, что раствор при постоянном P_{CO_2} имеет постоянную концентрацию H_2CO_3 . При переходе катионов породы в раствор H_2CO_3 диссоциирует на HCO_3^- , CO_3^{2-} и H^+ и нейтрализуется, но газовая фаза возобновляет «истраченные» H_2CO_3 частицы. При этом растет сумма карбонатных частиц в растворе при увеличении значений $T:Ж$. Такой процесс невозможен в *закрытой* системе, когда сумма углекислых (карбонатных) форм равна const , т. е. когда система закрыта относительно углекислоты.

15.4.3. Составление физико-химической модели гидрогеохимических явлений

Если физико-химическая модель строится на основе констант равновесия химических реакций (а это наиболее распространенный случай), то как необходимый компонент она включает следующую совокупность химических уравнений:

1. Уравнения баланса масс, суммирующие концентрации или активности элементов, присутствующих в подземных водах во всех вероятных для них миграционных формах. Например,

* Величина $T:Ж$ характеризует объемное соотношение между твердой и жидкой фазами гидрогеохимической системы.

баланс масс для алюминия в кислых маломинерализованных водах, содержащих F^- , SO_4^{2-} , должен быть записан как

$$\Sigma Al = [Al^{3+}] + \Sigma [AlF_n^{3-n}] + \Sigma [Al(SO_4)_n^{3-2n}] + \\ + \Sigma [Al(OH)_n^{3-n}] + \dots,$$

а баланс масс для фтора

$$\Sigma F = [F^-] + \Sigma [AlF_n^{3-n}] + \Sigma [FeF_n^{3-n}] + \\ + \Sigma [SiF_n^{4-n}] + \Sigma [BF_n^{3-n}] + \dots,$$

где $\Sigma [AlF_n^{3-n}] = [AlF^{2+}] + [AlF_2^+] + [AlF_3^0] + \dots$

$\Sigma [FeF_n^{3-n}] = [FeF^{2+}] + [FeF_2^+] + [FeF_3^0] + \dots$ и т. д.

2. Уравнения закона действующих масс для возможных в системе химических реакций. Важнейшими из таких уравнений обычно являются:

а) уравнения, характеризующие процессы комплексообразования, например

$$AlF^{2+} = Al^{3+} + F^-; \quad k_1 = \frac{a_{Al^{3+}} \cdot a_{F^-}}{a_{AlF^{2+}}};$$

$$AlF_2^+ = AlF^{2+} + F^-; \quad k_2 = \frac{a_{AlF^{2+}} \cdot a_{F^-}}{a_{AlF_2^+}};$$

$$AlF_3^0 = AlF_2^+ + F^-; \quad k_3 = \frac{a_{AlF_2^+} \cdot a_{F^-}}{a_{AlF_3^0}} \text{ и т. д.};$$

б) уравнения, характеризующие процессы осаждения элементов в твердую фазу, например

$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_{3(тв)}; \quad ПР = a_{Al^{3+}} \cdot a_{OH^-}^3.$$

3. Уравнения, связывающие концентрации компонентов с их активностями (например, уравнения Дебая — Хюккеля, Д. Дэвиса и др.).

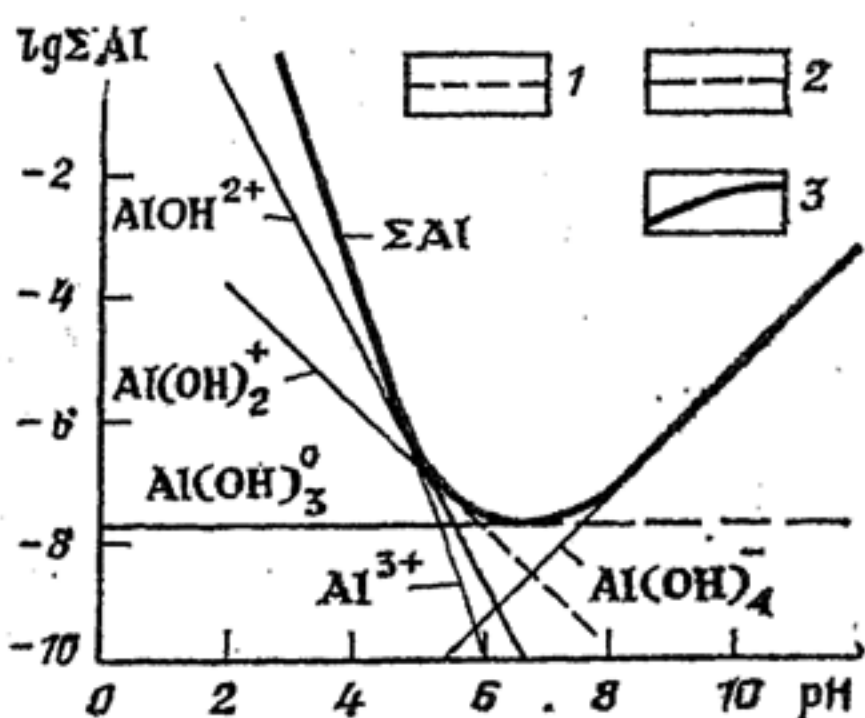
Для составления модели необходимо: 1) определить заранее наиболее вероятные миграционные формы в подземных водах данного химического состава; 2) иметь термодинамическую информацию для полного описания системы. Эта информация по крайней мере должна включать: а) константы устойчивости учитываемых комплексных соединений; б) константы, характеризующие образование учитываемой твердой фазы; в) уравнения, необходимые для вычисления коэффициентов активности ионов.

Рассмотрим особенности получения такой информации.

Совокупность вероятных миграционных форм элементов и, в частности, число учитываемых в модели комплексных соединений, должны следовать из анализа реальной гидрогеохими-

Рис. 15.4. Растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ и комплексообразование в растворе [26]:

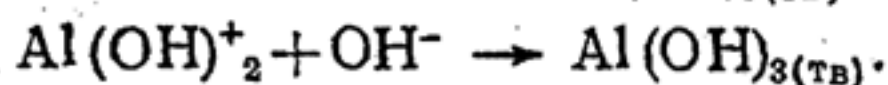
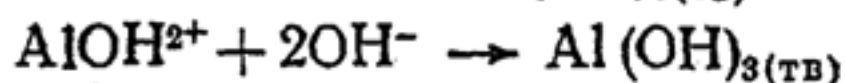
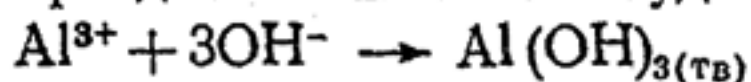
1 — учтено образование Al^{3+} , AlOH^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; 2 — кроме того $\text{Al}(\text{OH})_3^0$; 3 — кроме того $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$



ческой ситуации. Например, если мы имеем подземные воды с высокими значениями pH, то обязаны учитывать всю серию гидрооксокомплексных соединений элементов-комплексообразователей, а также их гидрокарбонатные и карбонатные комплексы; если мы имеем дело с сульфидными водами, то обязаны учесть вероятность образования гидросульфидных комплексов халькофильных элементов-комплексообразователей (таких как Fe, Zn, Pb, Cu, Cd и др.), а также сульфидные комплексы анионогенных халькофильных элементов (таких как As, Mo и др.). При этом надо отчетливо представлять, что в процессе расчета миграционных форм элементов мы не устанавливаем эти формы, а рассчитываем соотношения между заданными формами в условиях химического равновесия. Поэтому выбор вероятных миграционных форм элементов имеет решающее значение для адекватного отображения процессов, происходящих в гомогенных и гетерогенных гидрогеохимических системах и соответственно для установления тех концентраций элементов, которые могут существовать в водной фазе этих систем.

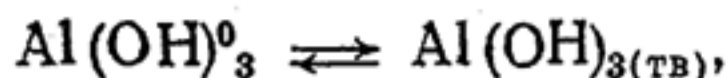
Приведем примеры, когда неправильный выбор вероятных миграционных форм элементов может привести к недостоверному описанию реальных процессов.

Первый пример — поведение алюминия в системе « Al^{3+} — H_2O » при изменении pH подземной воды [26]. Если учитывать только такие формы нахождения, как Al^{3+} , AlOH^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, то при добавлении OH^- будет осаждаться гидроксид:

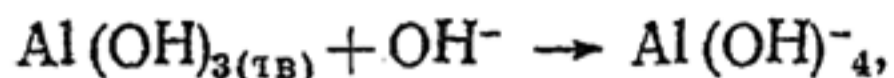


Содержание Al в моделируемом растворе будет уменьшаться с ростом pH во всем диапазоне значений (рис. 15.4, кривая 1), т. е. миграционная подвижность Al оценивается как ухудшающаяся при подщелачивании в любых природных водах.

Учет частицы $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, равновесное содержание которой не зависит от pH



приведет к следующей оценке: миграционная подвижность Al падает при подщелачивании в кислых водах и не зависит от pH нейтральных и щелочных вод (см. рис. 15.4, кривая 2). Если учесть дополнительно



то окажется, что в щелочных водах миграционная способность будет расти при подщелачивании (см. рис. 15.4, кривая 3). Таким образом, из-за неучета важных форм миграции $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ первый вывод оказался неверным.

Второй пример, связанный с изучением распределений цинка в системах, включающих сульфидные подземные воды. Если мы учтем только образование твердой фазы $\text{Zn} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS}$, то это будет означать, что из сульфидных вод цинк должен быть практически полностью извлечен в твердую фазу, поскольку PR_{ZnS} имеет минимальные значения, равные $n \cdot 10^{-25}$. Но в сульфидных водах существуют и процессы комплексообразования $\text{Zn}^{2+} + n\text{HS}^- = \text{Zn}(\text{HS})_{n^{2-n}}$. Устойчивость гидросульфидных комплексов цинка значительна и это определяет вероятность сохранения его в водной фазе. Неучет такого комплексообразования приводит к недостоверному расчету концентраций цинка (а также других халькофильных элементов) в сульфидных водах.

Таким образом, высокая достоверность и адекватность физико-химической модели гидрогеохимической реальности могут быть достигнуты только на основе включения в нее всех геохимически значимых миграционных форм и всех вероятных фаз, потенциально возможных в данной гидрогеохимической системе.

Что же касается термодинамических констант, учитываемых в моделях, то в виде констант нестойкости (K , pK) или устойчивости K' , а также в виде свободных энергий (ΔG) индивидуальных веществ, они табулированы в различных справочниках [5, 26, 29, 49]. Аналогично, чтобы определить уравнения для вычисления коэффициентов активности ионов в подземных водах различного химического состава, надо обратиться к соответствующим справочным руководствам [26].

15.4.4. Гидрогеохимические задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования

С помощью термодинамического моделирования в гидрогеохимии решают разнообразные теоретические и прикладные задачи. Рассмотрим наиболее типичные из них.

1. Расчет равновесного результирующего состава подземных вод, который формируется при смешении различных геохимических типов вод. Это обычная задача, решаемая при восполнении ресурсов подземных вод поверхностными водами; при закачке в водоносные горизонты различных сточных вод; при оценке геохимических эффектов взаимодействий подземных вод различных водоносных горизонтов; при различных мелиоративных мероприятиях и т. д.

2. Расчет равновесного химического состава подземных вод, который формируется при взаимодействии подземных вод данного химического состава с различными литолого-геохимическими типами пород. Это обычная гидрогеохимическая задача, решаемая при изучении общих теоретических вопросов формирования химического состава подземных вод; при решении конкретных вопросов формирования химического состава подземных вод хозяйственно-питьевого назначения; при гидрогеохимических поисках рудных месторождений и т. д.

3. Определение устойчивой равновесной ассоциации минералов, которые могут формироваться из подземной воды данного химического состава. Такие задачи являются типичными при оценке геологической роли подземных вод, и в частности, их способностей к рудообразованию; при прогнозе коагуляции эксплуатационных на подземные воды скважин и т. д.

4. Определение предельно допустимых загрязняющих нагрузок на подземные воды различного химического состава, исходя из их различной буферности по отношению к различным загрязняющим веществам (см. раздел 14.6). Здесь сущность в том, что с помощью различных компьютерных программ рассчитываются те концентрации загрязняющих веществ, которые может переработать подземная вода без ущерба для своего качества.

5. Решение задач управления качеством подземных вод, выражающихся в установлении тех гидрогеохимических ситуаций, которые необходимы для поддержания оптимальных концентраций нормируемых элементов в подземных водах. Такие задачи в настоящее время становятся типичными в практике использования подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, когда для получения питьевой воды оптимального химического состава используют геохимические взаимодействия подземных вод различных водоносных горизонтов.

6. Решение различных технических и технологических задач, связанных с проблемой извлечения полезных компонентов из пород (подземное выщелачивание различных рудных компонентов в районах разных месторождений, особенно месторождений редких элементов), а также связанных с установлением мероприятий, препятствующих солеотложению в скважинах и их коагуляции.

7. Решение задач планирования экспериментальных гидро-геохимических исследований, выполняемых с целью изучения теоретических вопросов формирования химического состава подземных вод, а также решения различных прикладных вопросов.

8. Выполнение численных компьютерных экспериментов с целью познания, интерпретации и объяснения различных природных и экспериментальных наблюдений.

Все эти проблемные задачи решают путем последовательного разрешения отдельных частных подсобных задач [26]. Рассмотрим наиболее обычные из них.

Вычисление миграционных форм химических элементов в подземных водах данного химического состава. Эту задачу решают на основе совместного рассмотрения уравнений баланса масс и уравнений закона действующих масс. Если, например, баланс для кальция в маломинерализованных водах записывается как

$$\Sigma Ca = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [Ca(OH)^0_2] + [CaSO^0_4] + \dots,$$

то для каждого компонента составляются уравнения закона действующих масс

$$k_1 = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{CaOH^+}; \quad k_2 = \frac{[CaOH^+][OH^-]}{Ca(OH)^0_2}, \quad \text{и т. д.}$$

и в дальнейшем компоненты баланса масс выражаются как

$$[CaOH^+] = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{k_1}; \quad Ca(OH)^0_2 = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{k_1 k_2} \quad \text{и т. д.}$$

При этом решают всю возможную сеть комплексообразования компонентов друг с другом, в которую включают вероятные комплексы кальция и анионов, являющихся лигандами по отношению к кальцию. В итоге получают достаточно большое число химических уравнений, корректное решение которых возможно только с помощью ЭВМ.

Расчет степени насыщения данной воды по отношению к различным минералам твердой фазы. Под степенью насыщения понимают отношение произведения активностей соответствующих свободных ионов в растворе к термодинамическому значению произведения растворимости минерала. Например, для кальцита

$$r = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{IP_{CaCO_3}}$$

Если $r > 1$, то вода становится пересыщенной по кальциту. Важно иметь в виду, что в приведенном уравнении можно использовать только концентрации и активности свободных

катионов и анионов, в данном случае Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Использование вместо активностей и концентраций свободных ионов их аналитических концентраций ведет к получению недостоверных материалов. Эта недостоверность растет с увеличением минерализации воды, т. е. повышением закомплексованности ионов. Поэтому задаче определения степени насыщения всегда должно предшествовать решение задачи определения миграционных форм всех компонентов в данной подземной воде.

Расчет максимальных, т. е. термодинамически возможных содержаний элементов в подземной воде данного химического состава. Решение этой задачи также основано на использовании произведений растворимостей минералов, из которого вычисляются термодинамически возможные концентрации компонентов с учетом всей сети комплексообразования компонентов в данной воде. Результаты даются в виде гипотетического суммарного содержания компонента ΣM_i (включающего свободный ион и комплексы) в миллиграммах на литр. Расчет ведется по отношению к нескольким минералам, которые могут лимитировать распределение компонентов в водной фазе. Из нескольких значений ΣM_i одного и того компонента выбирают меньшую величину, например, при вычислении максимально термодинамически возможного содержания свинца сопоставляют величины ΣM_{Pb} , вычисленные из произведений растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 (церуссита), $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (гидроцеруссита), PbSO_4 (англезита).

Расчет Eh подземной воды. Часто такой расчет делается на основе использования концентраций различных форм железа. В связи с тем, что в подземных водах с $\text{pH} < 4,5$ обычно присутствуют обе степени окисления железа, возможен прямой расчет по уравнению Нернста:

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

В водах, содержащих только Fe (II), Eh может быть оценен, исходя из предполагаемого равновесия Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В этом случае $a_{\text{Fe}^{3+}}$ в уравнении Нернста заменяется на величину $\text{P} \text{P}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} / a^3_{\text{OH}^-}$ и в этом уравнении соотношение между окисленными и восстановленными формами приобретает вид $\text{P} \text{P}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} / (a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3)$ [26].

Расчет результатов ионообменных процессов. В разделе 6.3 было показано, что ионообменный процесс обратим и подчиняется закону действующих масс. В гидрогеохимических системах он протекает с настолько высокой скоростью, что его можно считать равновесным. Существуют константы ионного обмена, уравнения этих констант приведены в разделе 6.3. Если предполагается участие ионообменных

процессов, то эти уравнения учитываются в общей модели совместно с уравнениями баланса масс и химическими уравнениями закона действующих масс, характеризующими процессы комплексообразования, осаждения и др.

15.4.5. Реализация задач термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений и их программное обеспечение

В настоящее время существует большое число алгоритмов и программ, которые можно использовать при термодинамическом моделировании гидрогеохимических явлений. Количество химических веществ и процессов, учитываемых в таких программах различно, и в связи с этим эти программы имеют различные сложность и разрешающую способность. Так, в программах серии MIF (автор Г. А. Соломин) простейшая программа MIF-1 учитывает комплексы типа ML 8 катионов с 8 анионами (всего их сочетание в различных комплексах дает 79 видов частиц), а программа MIF-4 рассматривает уже сложные комплексы ML , ML_2 , ML_3 , ML_4 24 катионов с 48 анионами. Эта программа может учесть более 2600 частиц раствора.

Исходя из сложности решаемой задачи необходимо выбрать наиболее оптимальные для решения этой задачи программные средства. Выбор таких оптимальных средств во многом зависит от опыта исследователя, но приблизительную оценку этих программных средств можно выполнить на основе следующих сведений.

Существуют два пути создания алгоритмов и программ для расчета химических равновесий в гидрогеохимических системах. Первый путь основан на методе минимизации свободной энергии системы, второй — на использовании констант равновесий химических реакций, происходящих в этих системах. Рассмотрим эти пути.

Метод минимизации основан на нахождении такого количественного равновесного состава гидрогеохимической системы, который отвечает минимуму ее свободной энергии Гиббса. В СССР реализация метода минимизации в приложении к многокомпонентным системам с большим числом фаз была осуществлена И. К. Карповым [16] и Ю. В. Шваровым [26]. Этот метод имеет следующие положительные качества.

1. Алгоритмы поиска минимума свободной энергии обладают тем преимуществом, что не требуют выбора независимых уравнений реакций и констант равновесия реакций, поскольку значения свободной энергии зависят только от концентраций компонентов в фазах и масс фаз в системе. Единственной термодинамической величиной, необходимой для расчетов, является стандартная свободная энергия компонентов раствора и

твердых фаз, существование которых в данной системе потенциально возможно и список которых задается заранее на основании сведений о валовом составе системы.

2. Одновременно с химическим составом растворов, образующихся при взаимодействии с какими-либо породами, метод минимизации позволяет устанавливать состав вторичных новообразований, формирующихся по этим породам. С помощью этого метода можно определять и рассчитывать их, а в идеале устанавливать мольные количества веществ в твердой фазе в зависимости от «степени протекания реакции» или, иными словами, от того количества исходной твердой фазы, которое прореагировало с данной порцией раствора.

В СССР используют две универсальные компьютерные программы, основанные на методе минимизации. Первая — это универсальный комплекс «Селектор-БЭСМ-6» (на языке АЛГОЛ БЭСМ-6). Он ориентирован на решение очень широкого круга задач геохимического моделирования природных процессов. Его возможности и преимущества приведены в работе [16]. Вторая программа создана Ю. В. Шваровым. Это многоцелевая программа GIBBS, широко используемая для различных решений вопросов геохимии подземных вод. Ее описание приведено в работе [26].

На основе метода минимизации с использованием ЭВМ моделируются и прогнозируются результирующий химический состав раствора, а также количественный состав равновесной ассоциации твердых фаз при заданных или складывающихся значениях E_h и парциальных давлениях летучих компонентов. В соответствии с программой из большого числа возможных и заданных фаз ЭВМ выбирает устойчивую ассоциацию фаз, равновесную с водным раствором; определяет состав раствора; состав и число компонентов твердой фазы в системе заданного поэлементного состава. Все эти возможности приложимы не только к закрытым, но и к открытым системам. В связи с этим имеется важная для расчета гидрогеохимических систем возможность задания (или получения при решении обратных задач) парциальных давлений CO_2 , H_2S в системах. Отсюда следует, что при расчетах можно регулировать карбонатные, сульфидные и прочие важные для подземных вод равновесия.

Компьютерные программы, основанные на методе минимизации, обладают высокой универсальностью. С их помощью можно решать самые разнообразные задачи гидрогеохимии, геохимии, минералогии, петрографии, химии, химической технологии и т. д. Но такая универсальность не всегда требуется при решении отдельных частных задач гидрогеохимии — в ней есть множество задач, которые могут быть легче и проще решены на основе использования констант равновесия химических реакций. Здесь надо учитывать следующее важное об-

стоятельство. Из раздела 15.1 следует, что компьютерные программы должны составляться и корректироваться применительно к конкретным решаемым гидрогеохимическим задачам. Нельзя использовать компьютерные программы без предварительного анализа их возможностей с точки зрения конкретной решаемой задачи.

С этих позиций очень удобными и хорошо корректируемыми для решения частных гидрогеохимических задач являются программы, основанные на *константах равновесия химических реакций*. Такие программы могут прекрасно отражать химическую сущность процессов, происходящих в гидрогеохимических системах, учитывать большое число химических веществ, присутствующих в подземных водах и в образующейся твердой фазе. Но важнейшее положительное свойство этих программ — это относительная легкая взаимозаменяемость отдельных их блоков в зависимости от сущности решаемых гидрогеохимических задач. Эти программы просты в математическом отношении, они требуют меньше машинного времени при использовании ЭВМ. Этим временем можно широко варьировать в зависимости от особенностей решаемых задач. Поэтому программы «на константах» в настоящее время все более широко используются в гидрогеохимии.

В развитых странах в настоящее время имеется большое число таких программ. Наиболее эффективными из них являются созданные в СССР программы серии MIF (автор Г. А. Соломин), а также программы, созданные в США (WATEQ, MINTEQ, SOLMNO, REDEQL, EQUIL, PATHI, GEOSHEM, PHRQPITZ и др.).

Поскольку гетерогенные равновесия имеют большое значение в формировании химического состава подземных вод, ряд программ включает в себя блоки, рассматривающие степень насыщенности раствора к определенным твердым фазам, а также другие задачи гетерогенных взаимодействий. Типичная блок-схема алгоритма таких программ показана на рис. 15.5. Более подробная характеристика принципов метода минимизации и метода «на константах», а также подробное освещение созданных на их основе программных средств приведено в работе [26].

Оба пути термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений обеспечиваются в настоящее время большим числом термодинамических констант индивидуальных веществ и многих химических реакций. Такие термодинамические константы установлены в химии и геохимии, они табулированы в различных справочных изданиях и могут быть широко использованы при гидрогеохимических расчетах. Существуют справочные издания, в которых собраны современные сведения о свободных энергиях многих минералов, входящих в состав

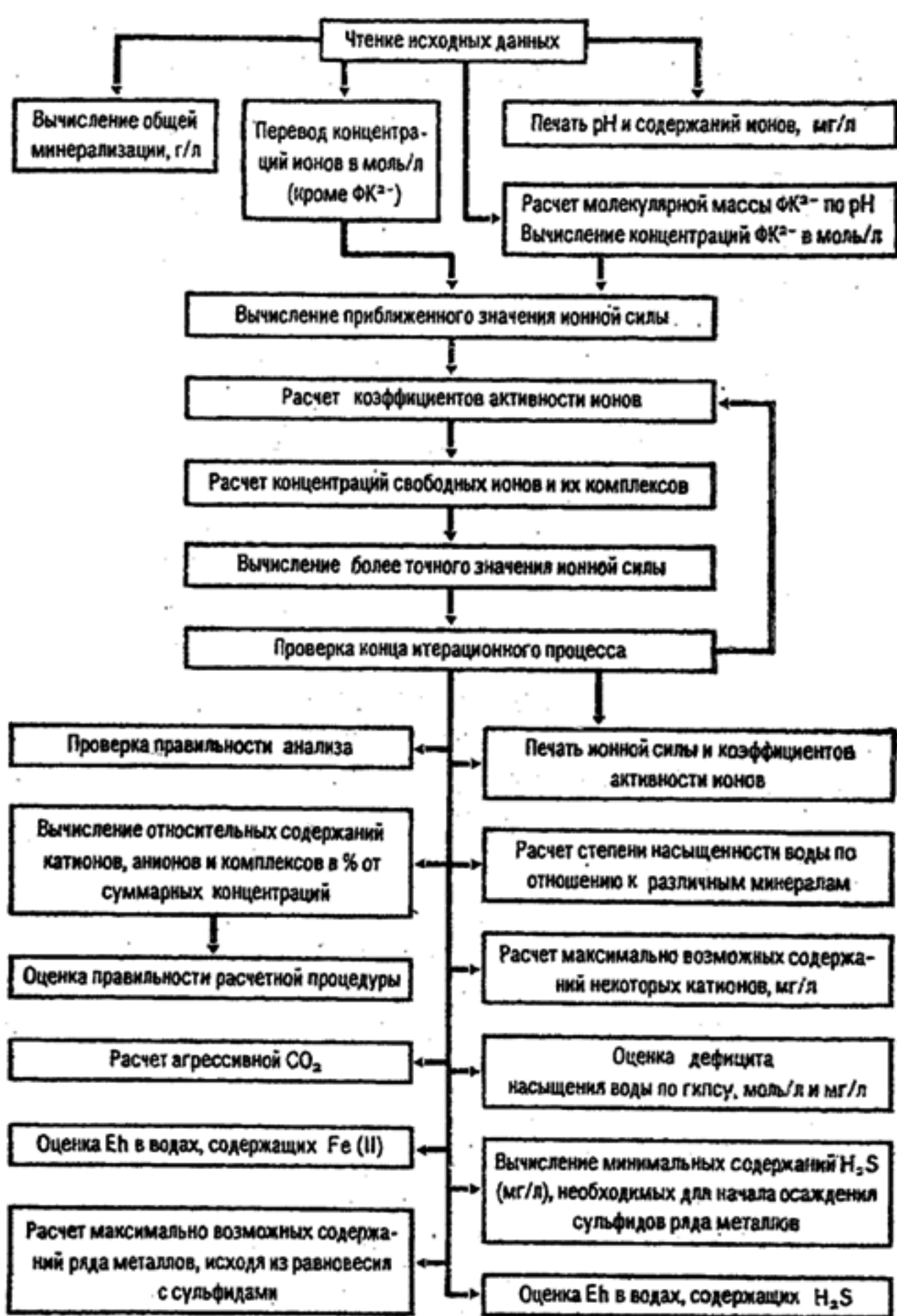


Рис. 15.5. Блок-схема алгоритма программы серии MIF (по Г. А. Соломину)

твердой фазы, и индивидуальных веществ в растворенном состоянии [5, 26, 29]. Имеется также полный набор констант устойчивости комплексных соединений с природными неорганическими веществами. Что же касается комплексных соединений химических элементов с органическими веществами, особенно веществами техногенного происхождения, то в этом отношении положение гораздо хуже. Поэтому при выборе таких констант используют различные методы, позволяющие получить хотя бы приближенное значение констант. Эти методы приближенной оценки термодинамических констант рассмотрены в работе [26]. При моделировании гидрогеохимических явлений следует иметь в виду, что использование даже приближен-

ных констант каких-либо комплексных соединений дает более достоверный результат, чем полное игнорирование этих комплексных соединений.

15.4.6. Сопоставление результатов термодинамического моделирования с реальными распространениями компонентов в подземных водах

Из данных, приведенных на рис. 15.6 и 15.7** следует, что при термодинамическом моделировании взаимодействий в системе «вода — порода» может быть достигнуто относительно хорошее соответствие природным распределениям компонентов. Это означает, что в отдельных частных гидрогеохимических системах градиенты химического потенциала в системе «вода — порода» могут быть настолько малы, что в реальных условиях можно иметь дело с квазиравновесными состояниями, доступными для инженерных расчетов и прогнозов на основе методов равновесной химической термодинамики. В таких квазиравновесных системах скорости релаксации к равновесным состояниям оказываются больше скоростей возникновения новых градиентов химического потенциала и в связи с этим формируются различные приближения к химическим равновесиям, что позволяет решать целый ряд инженерных задач, используя весь арсенал методов химической термодинамики.

Массовое сопоставление результатов равновесного термодинамического моделирования взаимодействий в системе «вода — порода» с реальными распределениями компонентов в подземных водах верхних горизонтов земной коры показало, что для гидрогеохимических систем, близких к химическим равновесиям, на основании расчетов, выполненных при таком моделировании, можно определить близкий порядок ожидаемых концентраций нормируемых компонентов при различных существующих или ожидаемых вариациях химического состава подземных вод. Для неравновесных систем такие расчеты дают тот предел концентраций, к которому будет стремиться система в ее эволюции к равновесному состоянию. Последнее немаловажно, поскольку частной задачей гидрогеохимических прогнозов является определение тех предельных концентраций нормируемых компонентов, которые могут установиться в данной системе при заранее планируемых геохимических и гидродинамических ситуациях.

15.4.7. Ограничения методов термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений

Моделирование, основанное на методах равновесной химической термодинамики, имеет соответственно и такие недостатки, которые присущи самим этим методам.

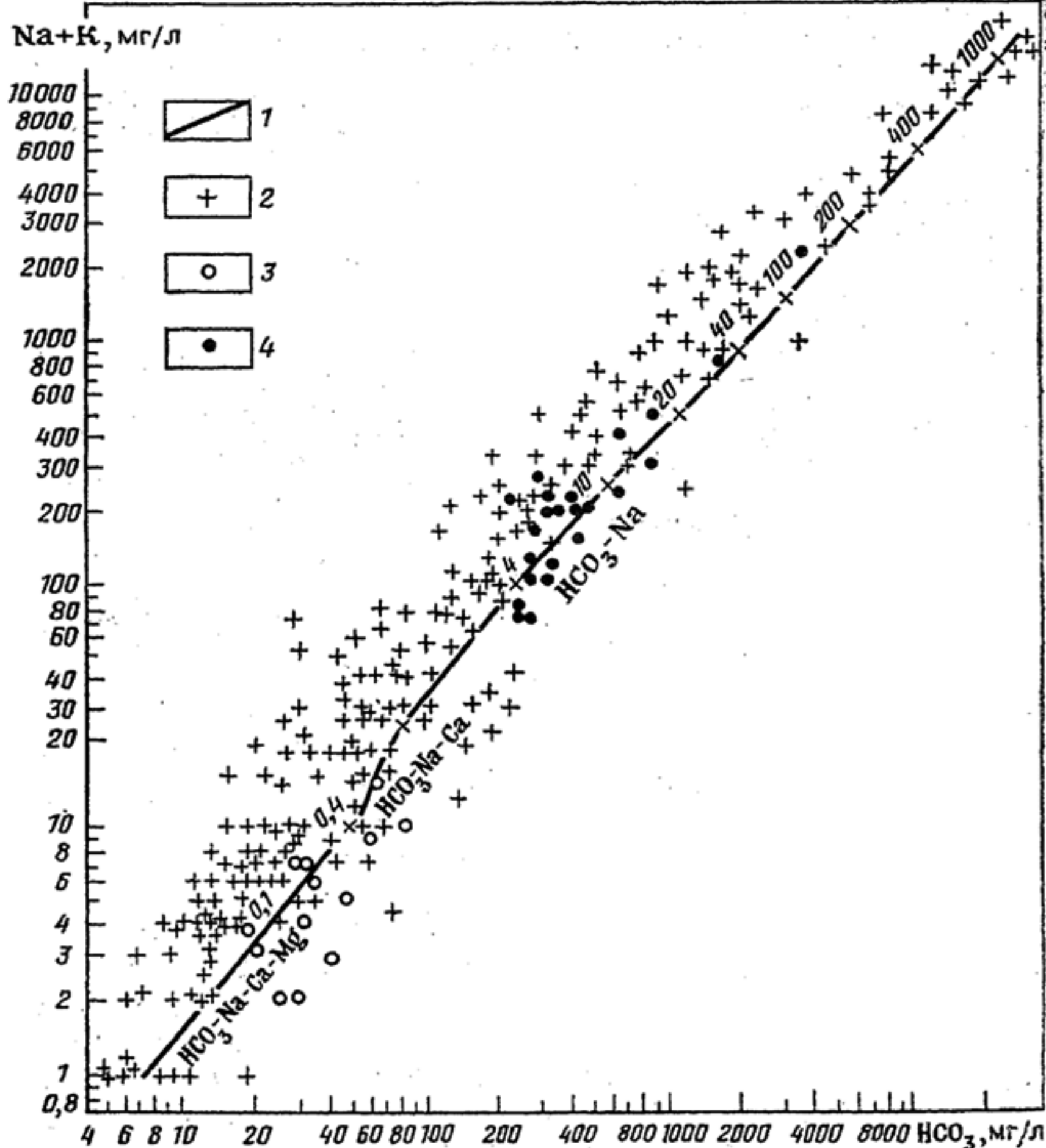


Рис. 15.6. Сопоставление расчетных и реальных (в подземных водах) концентраций компонентов в системе « HCO_3 —(Na+K)»:

1 — линия расчетных равновесных концентраций компонентов в растворе, взаимодействующем с породой состава «гранит» (метод минимизации, программа GIBBS). На линии указаны смена геохимических типов результирующих растворов и отношения «твердая — жидкая фазы», принятые в расчете, 2—4 — реальные концентрации компонентов в подземных водах массивов (2 — нефелиновых сейнитов, 3 — ультраосновных щелочных пород, 4 — гранитоидов аридной зоны)

1. Рассмотрение процессов вне времени и пути протекания. Известно, что при применении методов равновесной химической термодинамики мы не располагаем координатами времени и результат независим от пути — устанавливается только направление процессов и их вероятный конечный результат. Этот недостаток отчасти компенсируется относительно высокими скоростями релаксации реальных гидрогеохимических (особенно гомогенных) систем к состояниям равновесия.

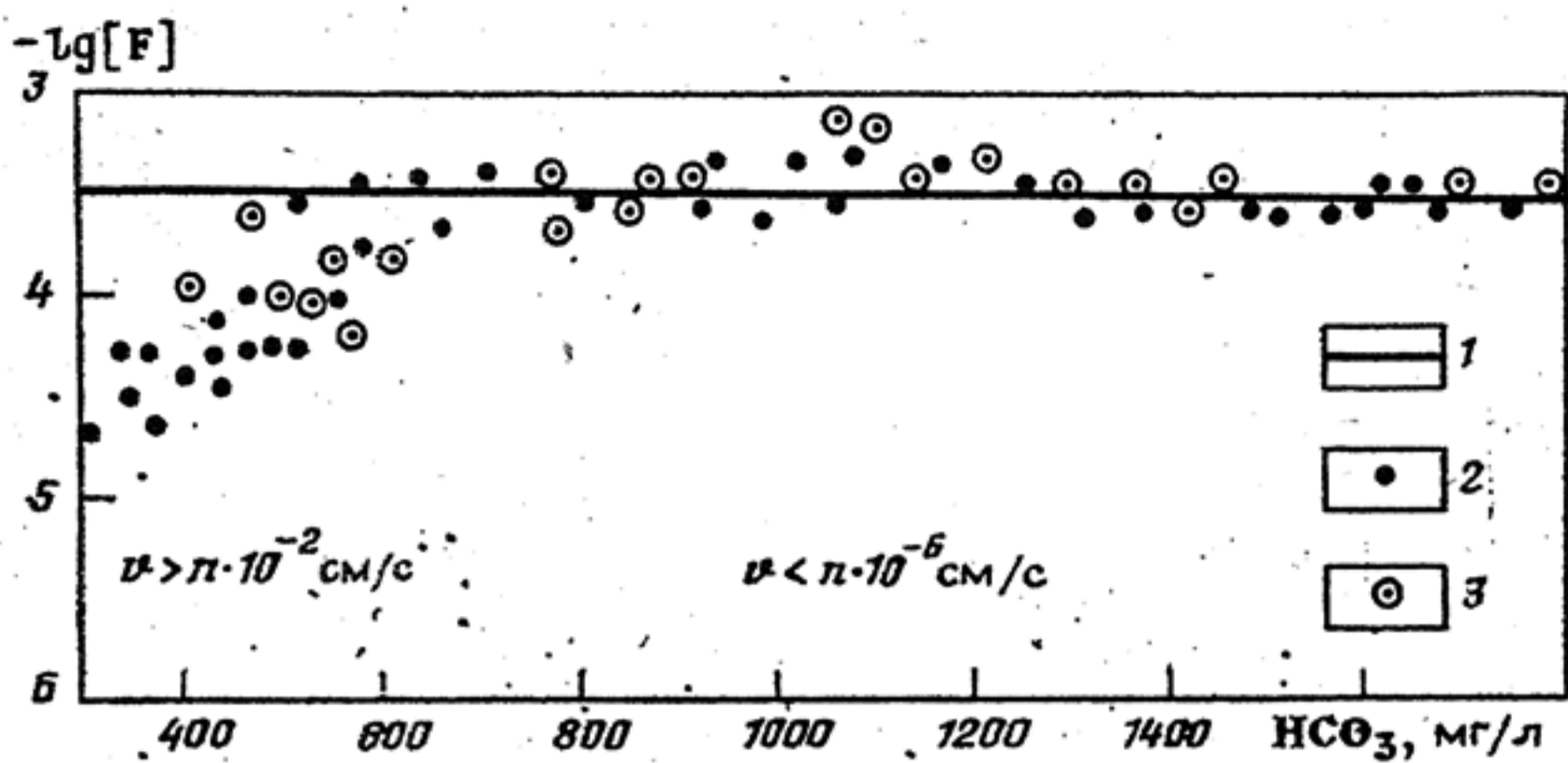


Рис. 15.7. Сопоставление расчетных концентраций фтора в системе « CaF_2 — растворы $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава» с реальными их концентрациями в подземных водах Молдавского артезианского бассейна:

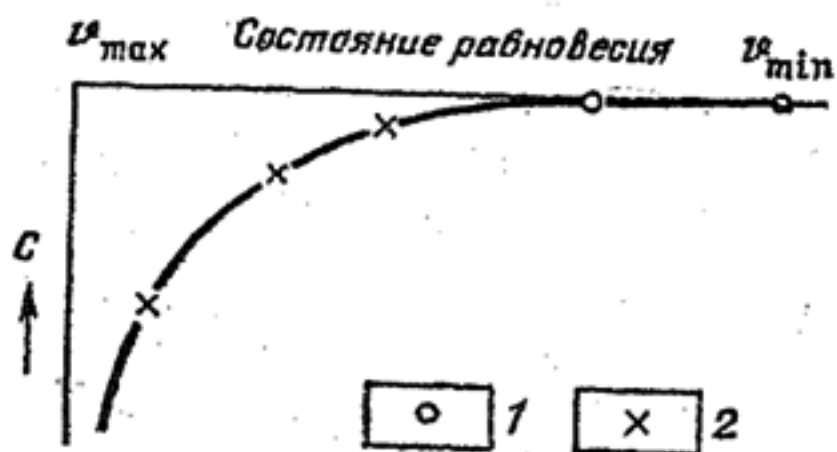
1 — линия расчетных концентраций фтора; 2—3 — реальные концентрации фтора в подземных водах соответственно нижнесарматского и верхнемелового горизонтов

2. Необходимость приближения частных гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия. Как показано в разделе 15.4.1, осуществление приближения гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия зависит от скорости фильтрации подземных вод, растворимости индивидуальных соединений, поверхности взаимодействий и др. Но это также означает, что существуют такие скорости фильтрации подземных вод, при которых гидрогеохимические системы не могут достичь состояния химического равновесия и поэтому в верхних водоносных горизонтах далеко не все гидрогеохимические системы являются даже квазиравновесными. В гидрогеологических структурах существуют достаточно обширные площади, в которых реальные гидрогеохимические системы далеки от химических равновесий. В этих условиях возможности прогнозного моделирования, основанного на методах равновесной химической термодинамики, явно ограничены. На основе этих методов можно определить только направление процессов и те конечные (предельные) концентрации компонентов, которые установятся в системе «вода — порода», если эта система будет развиваться в сторону химического равновесия, но нельзя решить, какие концентрации этих компонентов установятся в реальных стадиях их пути к равновесию.

В таких гидрогеохимических ситуациях для прогнозных решений целесообразно использовать транспортные массопереносные модели, учитывающие протекание геохимических процессов в гидрогеодинамической структуре потока подземных вод. Принципиальная схема соотношения между фигуративны-

Рис. 15.8. Схема положения фигуративных точек гидрогеохимических систем на диаграмме «концентрация компонентов в воде C — скорость фильтрации подземных вод v »:

1—2 — гидрогеохимические системы (1 — для которых возможен прогноз на основе термодинамических моделей, 2 — для которых термодинамический прогноз ограничен и целесообразен прогноз, основанный на массопереносных моделях)



ми точками гидрогеохимических систем, для которых используют различные прогнозные методы в координатах $C-v$, показана на рис. 15.8.

15.5. СПОСОБЫ УЧЕТА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В НЕРАВНОВЕСНЫХ И НЕОБРАТИМО ЭВОЛЮЦИОНИРУЮЩИХ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Среди таких процессов наиболее значимыми являются сорбционные (ионообменные), химические и биохимические. Эти процессы, протекающие при движении подземных вод, вызывают:

1) трансформации растворенных веществ подземных вод при изменении их химического состава, особенно их Eh—pH состояний;

2) переход дополнительных масс химических веществ вследствие взаимодействий подземных вод с вмещающими породами;

3) самоочищение подземных вод от многих химических веществ.

В результате фронт движения растворенных веществ не соответствует фронту движения самого растворителя H_2O и такое несоответствие необходимо учитывать в транспортных массопереносных прогнозных моделях.

Существуют три основных способа учета геохимических взаимодействий в транспортных массопереносных прогнозных моделях: 1) использование эффективных параметров, характеризующих процессы разделения растворенных веществ и растворителя в реальных гидрогеохимических системах; 2) внесение уравнений геохимических взаимодействий в уравнения массопереноса; 3) использование в уравнениях массопереноса кинетических параметров.

Первый способ наиболее прост, но он наименее отражает геохимическую сущность процессов, происходящих при движении подземных вод (например, используют эффективные временные соотношения между скоростью движения подземной воды и кажущейся скоростью миграции определенного вещества).

Второй способ — внесение уравнений и параметров реальных геохимических процессов в уравнения массопереноса — сложен в вычислительном отношении. Он пригоден только для тех случаев, когда имеется малое число растворенных и взаимодействующих веществ. Увеличение числа реагирующих веществ с их разнообразием комплексообразования всегда приводит к быстрому росту вычислительных трудностей. С помощью этого способа можно моделировать только самые простые гидрогеохимические системы, состоящие всего из нескольких компонентов. Обычно этот способ используют в тех случаях, когда имеются простые сорбционные системы. Для более сложных гидрогеохимических систем с их разнообразием химических гомогенных и гетерогенных реакций такой способ отражения геохимических взаимодействий в массопереносных моделях обычно не дает адекватного отражения реальности.

Поэтому с позиций современной геохимии подземных вод наиболее оптимальным для решения прогнозных гидрогеохимических задач в настоящее время следует считать использование массопереносных моделей, учитывающих кинетические параметры геохимических процессов.

15.6. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

15.6.1. Общие понятия и задачи моделирования, используемые модели

С помощью такого моделирования прогнозируют гидрогеохимические явления, происходящие в неравновесных преимущественно гетерогенных системах «вода — порода», поскольку для гомогенных систем подземных вод с их быстрой релаксацией к равновесным состояниям более пригодными являются термодинамические методы моделирования. Такое моделирование гидрогеохимических явлений позволяет проследивать эволюцию во времени неравновесного состава гетерогенной системы в зависимости от скорости геохимических процессов и гидродинамических параметров среды. При этом используют различные массопереносные модели и поэтому к моделированию прилагают термин *массопереносное моделирование*. При таком моделировании учитывается, что процессы фильтрации и массопереноса в подземной гидросфере тесно взаимосвязаны. Поле скоростей фильтрации подземных вод влияет на распределение концентраций в них химических элементов и веществ. Но в то же время геохимические процессы влияют на изменение фильтрационных свойств пород в результате их растворе-

ния или кольматации фильтрационных путей и вследствие этого — на распределение скоростей фильтрации подземных вод.

Развитие массопереносного моделирования гидрогеохимических явлений в СССР связано с работами Н. Н. Веригина, В. С. Голубева, В. И. Лялько, Е. В. Добровольского* и др. Его становлению способствовали также работы С. И. Смирнова, посвященные анализу процессов массопереноса в подземной гидросфере. При моделировании взаимодействий «вода — порода» используют транспортные модели гидрогеохимических процессов. Рассматривают неравновесную гидрогеохимическую систему, потоки вещества в которой связаны с градиентами напоров, определяющих фильтрацию раствора и градиентами химического потенциала, обуславливающими молекулярный перенос вещества и процессы взаимодействий в гетерогенных системах. Распределение концентраций растворенных веществ в водном растворе, фильтрующемся через водопроницаемые породы, в любой точке гидрогеологической структуры в любой момент времени может быть теоретически выражено математической моделью, представляющей собой уравнение или систему уравнений, которые описывают конвективное и диффузионное перемещения вещества, а также источники вещества и кинетику взаимодействия в системе «вода — порода».

В соответствии с положениями, приведенными в разделе 5.2.4, в схематизированном и обобщенном виде суммарный удельный поток веществ в подземных водах может быть выражен моделью $j = Cv - D_m \cdot \text{grad } C + \theta$, включающей Cv — конвективный поток веществ; $D_m \cdot \text{grad } C$ — молекулярный поток веществ и дополнительный член θ , который учитывает изменение концентраций веществ в жидкой фазе элементарного объема вследствие межфазового массообмена в гетерогенной системе «подземная вода — порода». Отражение члена θ в общей модели изменяется в зависимости от кинетического механизма взаимодействий в гетерогенной системе. Так, для процесса растворения, происходящего по внешнедиффузионному кинетическому механизму (а это наиболее распространенный и важный для нас случай) используют кинетическое уравнение, характеризующее удельный поток вещества в результате межфазовых взаимодействий

$$\theta = \omega (C_n - C_0),$$

где ω — коэффициент скорости растворения, тождественный коэффициенту массоотдачи; C_n — концентрация насыщенного раствора при данной температуре.

* В этом разделе в основном использованы опубликованные материалы этих авторов.

15.6.2. Параметры, необходимые для учета геохимических процессов при моделировании массопереноса

Из рассмотренной модели следует, что для выполнения моделирования массопереноса необходимо иметь совокупность параметров, характеризующих:

- конвективное, диффузионно-молекулярное и конвективно-диффузионное перемещения веществ в подземных водах;
- гидродинамическое состояние водоносных горизонтов;
- кинетику процессов взаимодействий в системе «подземная вода — порода»;
- геохимические и термодинамические состояния подземных вод.

Диффузионные параметры. Молекулярно-диффузионный перенос вещества имеет геохимическое значение: а) при геологически медленных процессах в крупных гидрогеологических структурах или б) при очень медленном движении подземных вод, например, в глинистых породах. Большинство же реальных гидрогеологических процессов происходит при различном сочетании обоих видов переноса — конвективном и молекулярно-диффузионном. Поэтому в практике массопереносного моделирования гидрогеохимических явлений используют эффективный коэффициент диффузии D_k , который учитывает оба возможных механизма рассеяния вещества и называется *коэффициентом конвективной или фильтрационной диффузии*. Этот коэффициент, выражающий совместный эффект обоих механизмов переноса, определяют экспериментально. Его значения зависят от скорости фильтрации $D_k = D_m + \eta v$, где η параметр, характеризующий геометрию порового пространства (размер частиц, их форму и т. д.).

В связи с этим существует прямая зависимость коэффициента продольной конвективной диффузии от скорости фильтрации (см. рис. 5.2).

Гидрогеодинамические параметры. Такие параметры необходимо учитывать особенно при моделировании процессов межфазовых геохимических взаимодействий (например, процессов растворения, выщелачивания и др.), кинетически протекающих во внешнедиффузионной области. В этом случае при увеличении скорости фильтрации растет значение коэффициента конвективной диффузии (вспомним, что $D_k = D_m + \eta v$) и соответственно возрастает отвод продуктов растворения от поверхности межфазовых взаимодействий. При этом закономерно увеличивается недосыщение раствора ($C_n - C_0$), что в соответствии с основным законом кинетики растворения означает увеличение удельного потока вещества с единицы растворяющейся поверхности. Если процесс межфазовых взаимодействий протекает по механизму внутридиффузионной кинетики,

то скорость фильтрации подземных вод меньше влияет на этот процесс. Движение раствора не оказывает влияния на протекание внутренней диффузии в твердой фазе (см. раздел 5.2.4) и поэтому процессы растворения и выщелачивания, лимитируемые внутридиффузионными кинетическими механизмами, мало зависят от скорости фильтрации подземных вод. В этом случае решающим является соотношение между поверхностями контактирующих и взаимодействующих фаз и поэтому интенсивность процесса растворения и выщелачивания более зависит от дисперсности и пористости растворяющейся и выщелачиваемой фаз.

Кинетические параметры. Известно (см. раздел 5.2.4), что процессы массообмена включают несколько стадий и в связи с этим существует контроль скорости всего процесса массообмена скоростью процессов, происходящих на лимитирующей стадии.

Кинетические параметры в уравнениях массопереноса имеют разный физический смысл в зависимости от того, какая из элементарных стадий процесса растворения контролирует скорость всего процесса. Если такой стадией является реакция на поверхности твердой фазы, то кинетические параметры не зависят от скорости фильтрации. Как правило, не наблюдается зависимости параметров от скорости фильтрации также в случае выщелачивания растворимых соединений из тупиковых или очень тонких пор и трещин, по которым растворенные вещества переносятся путем молекулярной диффузии. Если общая скорость растворения определяется скоростью диффузионного процесса в растворе от (или к) поверхности твердой фазы в объем (или из объема) раствора (внешнедиффузионный механизм растворения), то кинетический параметр является функцией как скорости фильтрации, так и размеров, формы и взаимного расположения растворяющихся твердых частиц. В этом случае скорость фильтрации воды активно влияет на скорость растворения.

Зависимость скорости растворения от скорости фильтрации воды может меняться при приближении процесса к равновесию в связи с изменением при этом механизма растворения. Следует отметить, что кинетика природных процессов стала объектом исследований только в последние годы, поэтому существует острый недостаток кинетических параметров. Прогресс в прогнозировании зависит от того, насколько быстро будут получены эти параметры. В настоящее время имеется достаточно много материалов по кинетике конгруэнтного растворения, значительно меньше — по кинетике инконгруэнтного и совсем мало — по кинетике окислительно-восстановительных взаимодействий. Выполнены основательные исследования по изучению кинетики растворения и осаждения кальцита, флюо-

рита сульфидов и сульфатов. Несмотря на многолетнюю историю экспериментальных исследований сорбции, играющей важную роль в различных процессах взаимодействий в системе «вода — порода», кинетика сорбции в природных системах изучена слабо. Согласно имеющимся данным, поверхностная сорбция протекает быстро, равновесие достигается в пределах часов, максимум суток. Объемные сорбция и десорбция породами могут быть весьма длительными, так как их скорость определяется скоростью диффузии сорбируемого вещества пород.

Основным путем получения кинетических параметров является эксперимент. Но при этом всегда существуют трудности в переносе опытных экспериментальных параметров на реальные гидрогеохимические процессы вследствие: 1) частой несоизмеримости скоростей потока в экспериментальных и реальных природных условиях; 2) несоответствия состава растворителей реальному химическому составу подземных вод; 3) влияния микробиологических процессов на реальные процессы взаимодействий в системе «вода — порода», 4) многокомпонентности химического состава подземных вод и взаимовлияния этих компонентов. Все это не позволяет иногда непосредственно переносить определяемые в лабораторном эксперименте значения скоростей химических реакций на соответствующие гидрогеохимические процессы. В действительности коэффициенты скорости реальных гидрогеохимических процессов имеют эффективный характер и поэтому их следует находить не только из лабораторных экспериментов, но и на основе рассмотрения обратных задач моделирования — путем сопоставления результатов математического моделирования с геологическими данными. Совершенно очевидно, что разные методы определения кинетических параметров должны быть взаимодополняющими.

Параметры, характеризующие геохимическое и термодинамическое состояние системы. Из ранее изложенного ясно, что граничным геохимическим условием в отношении концентраций, прогнозируемых при моделировании массопереноса, является равновесный химический состав подземных вод в частных гидрогеохимических системах. Однако для этого необходимы знания миграционных форм элементов в конкретных подземных водах и степени их насыщенности по отношению к конкретным соединениям твердой фазы. Эти знания мы получаем на основе термодинамического моделирования (см. раздел 15.4). Отсюда следует, что первым этапом прогностического массопереносного моделирования в любом случае должно быть термодинамическое моделирование гидрогеохимических явлений, с помощью которого необходимо определить то предельное равновесное состояние, к которому стремится данная гидрогеохимическая система. Такие решения на основе методов хи-

мической термодинамики, которые для равновесных или квазиравновесных систем оказываются вполне достаточными для установления вероятных концентраций элементов в подземных водах, для неравновесных систем являются первой стадией решения задач прогноза.

Таким образом, для выполнения моделирования массопереноса в гидрогеохимических системах необходима совокупность гидрогеодинамических и гидрогеохимических параметров, характеризующих геохимические процессы, происходящие на фоне движения подземных вод. Для получения этих параметров необходимы экспериментальные гидрогеохимические и гидрогеодинамические исследования. В практике моделирования массопереноса такие параметры могут быть получены также на основе решения обратных задач. Но решение обратных задач имеет высокую степень неопределенности, увеличивающуюся при уменьшении числа известных параметров. Поэтому в массопереносном геохимическом моделировании в лучшем случае преобладают одномерные модели, характеризующие процессы в направлении фильтрационного потока (например, учитывают коэффициенты продольной конвективной диффузии коэффициент продольной дисперсии и т. д.). Гораздо реже строятся двух- и трехмерные модели.

При наличии необходимых для составления модели параметров создаются математические алгоритмы, реализуемые с помощью различных компьютерных программ. Примеры решения различных задач гидрогеохимии на основе реализации таких программ приведены в работе [26].

Здесь изложены только геохимические основы подхода к моделированию процессов массопереноса в гидрогеологических системах. Но такое моделирование имеет и хорошо разработанные гидрогеодинамические основы. Они рассмотрены в специальных работах и учебниках по динамике и физико-химической гидродинамике подземных вод [2, 7, 25, 28, 39]. Совершенно очевидно, что моделирование процессов массопереноса должно объединять в себе достижения не только гидрогеохимии, но и гидрогеодинамики. В нем должен быть осуществлен синтез гидрогеодинамических транспортных и геохимических моделей.

Контрольные вопросы

1. Какие Вы видите задачи гидрогеохимических прогнозов в настоящее время и в будущем?
2. Как соотносятся формализованные и детерминированные методы моделирования гидрогеохимических явлений с вероятностной природной реальностью этих явлений?
3. Какие виды компьютерного моделирования могут быть использованы в гидрогеохимии? Каковы гидрогеологические и геохимические критерии

выбора оптимальных методов моделирования для решения различных прикладных задач?

4. Какова последовательность построения компьютерных моделей в гидрогеохимии? В каком соотношении и последовательности должны находиться гидрогеологические, физико-химические, термодинамические и математические составляющие этих моделей?
5. Для каких условий и веществ можно использовать в гидрогеохимии транспортные гидрогеодинамические модели, не учитывающие геохимических взаимодействий в гомогенных и гетерогенных гидрогеохимических системах?
6. Какими способами можно осуществить построение термодинамической модели взаимодействия подземных вод с полиминеральными породами?
7. Как можно учесть сорбционные процессы в термодинамических моделях взаимодействий подземных вод с породами?
8. Можно ли учесть в термодинамических моделях микробиологические процессы? Как это сделать?
9. Как влияет выбор миграционных форм химических элементов в термодинамических моделях на адекватность этих моделей природной гидрогеохимической реальности?
10. Перечислите прикладные гидрогеохимические задачи, которые можно решать с помощью термодинамического моделирования.
11. Что является основным критерием достоверности и адекватности детерминированных моделей в гидрогеохимии?
12. Как учесть геохимические взаимодействия в гомо- и гетерогенных гидрогеохимических системах при массопереносном моделировании процессов, происходящих при движении подземных вод?
13. Какие Вы видите перспективы в осуществлении синтеза равновесных методов термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений с методами их массопереносного моделирования? Как преодолеть методологические препятствия в объединении равновесных термодинамических моделей с массопереносными моделями, оперирующими с неравновесными системами, характеризующимися необратимостью процессов?
14. Каковы цели решения обратных задач моделирования в гидрогеохимии? Как изменяется достоверность их решения по сравнению с решением прямых задач?
15. Как можно использовать различные виды компьютерного моделирования гидрогеохимических явлений для решения задач управления качеством подземных вод?

В этом учебнике мы изложили то, что необходимо знать современному инженеру для решения теоретических и прикладных гидрогеологических задач, связанных с изучением химического состава подземных вод. Гидрогеохимия является одной из наиболее активно развивающихся дисциплин гидрогеологии. Это связано с тем, что практически ни один важный вопрос современной гидрогеологии не может полноценно и достоверно решен без использования данных по химическому составу подземных вод и соответственно без привлечения гидрогеохимических знаний.

Решение многих современных проблем гидрогеологии и геологии поставило перед гидрогеохимией достаточно много новых задач и поэтому она находится в настоящее время на стадии формирования новых знаний и развития новых методов. Поэтому научные положения учебника надо рассматривать скорее не как завершенное состояние гидрогеохимии, а как основу для дальнейшего ее развития. В связи с этим сформулируем те наиболее перспективные и узловые направления исследований, которые определяют прогресс в гидрогеохимии:

1. Развитие теории гидрогеохимии, т. е. разработка проблемы формирования химического и газового состава подземных вод. Особое место в этой задаче занимает изучение глубоких подземных вод, вскрываемых глубоким и сверхглубоким бурением. Можно сказать, что мы еще не знаем состава глубинных флюидов (или мантийных вод), в связи с чем стоит задача разработки нового направления гидрогеохимии — флюидогеохимии глубоких зон земной коры.

2. Изучение процессов формирования состава вод морского и океанического дна. Сейчас активно проводится морское бурение, изучается состав гидротерм «черных курильщиков», поэтому стоит задача развития субмаринной гидрогеохимии.

3. Продолжение разработки теории гидрогеохимической зональности, особенно для газов, микрокомпонентов, органического вещества, микроорганизмов и окислительно-восстановительного потенциала.

4. Изучение геологической роли подземных вод. Деятельность подземных вод в отношении месторождений полезных ископаемых может быть двойкой. С одной стороны это их рассеивающая роль, приводящая к формированию вокруг этих месторождений водных ореолов рассеяния, а с другой — концентрирующая, приводящая к формированию месторождений определенных групп полезных ископаемых. В настоящее время

мя хорошо изучена рассеивающая роль подземных вод в отношении рудных и нефтяных месторождений и на этой основе разработаны гидрогеохимические методы поисков этих месторождений. Гораздо менее изучена концентрирующая деятельность подземных вод, хотя именно этой деятельности обязаны своим происхождением многие рудные и нефтяные месторождения. Существует обширный класс месторождений полезных ископаемых, которые называют *гидрогенными*. К числу этих месторождений, формирующихся в результате деятельности подземных вод, относятся отдельные виды месторождений урана, бора, железа, марганца, цинка, свинца, меди и др. Несомненно, что список элементов, месторождения которых могут формироваться в результате деятельности подземных вод, будет расширен, поскольку в настоящее время благодаря глубокому бурению установлено, что границы между термальными подземными водами и гидротермальными растворами, с деятельностью которых связывают многие так называемые эндогенные месторождения, в сущности нет. Основные вопросы оценки роли подземных вод в формировании месторождений полезных ископаемых связаны с изучением: а) деятельности геохимических барьеров на различные миграционные формы химических элементов в условиях различных граничных термобарических ситуаций; б) баланса веществ, участвующих в миграционных процессах, вызываемых гидрогеодинамическими условиями формирования подземных вод; в) геохимии поровых вод, так как полученные даже немногочисленные данные свидетельствуют о возможно большой роли поровых растворов седиментационных бассейнов в стратиформном рудообразовании.

5. Дальнейшее развитие органической гидрогеохимии — это одна из важнейших и в то же время одна из наиболее отстающих в своем развитии проблема гидрогеохимии. Пока известна геохимия в подземных водах только отдельных видов органических веществ, преимущественно органических веществ естественного происхождения и совершенно недостаточно изучена геохимия большого числа органических веществ техногенного происхождения. Между тем решение многих проблем гидрогеохимии, таких как оценка качества подземных вод, изучение загрязняющих веществ подземных вод и их охрана, роль подземных вод в формировании рудных и нефтяных месторождений, методы поисков этих месторождений и др. не всегда могут иметь полноценное решение без знания видового состава и распределений органических веществ в подземных водах, а также роли этих веществ в формировании миграционных форм химических элементов. Решение проблемы геохимии органических веществ в подземных водах в настоящее время сдерживается исключительным разнообразием органических

веществ (особенно техногенного происхождения) в подземных водах и отставанием аналитической инструментальной базы гидрогеологических исследований. Тем не менее в ближайшие годы должна быть осуществлена резкая интенсификация изучения органических веществ в подземных водах и их роли в формировании химического состава этих вод.

6. Изучение гидрогеохимии техногенеза. Мы изложили принципиальные основы тех геохимических и химических механизмов, которые управляют распределением химических компонентов в подземных водах. Загрязненные подземные воды не могут иметь других химических механизмов распределений содержащихся в них компонентов, поскольку химические законы действуют повсеместно. Но несмотря на то, что принципиальные основы гидрогеохимии элементов и механизмы, управляющие их распределениями в подземных водах в условиях техногенеза не могут измениться, деятельность человека, изменяя геохимическую среду, а также граничные условия миграции и концентрации химических элементов, вносит значительные коррективы в естественные распределения этих элементов в подземных водах. Поэтому существует настоятельная необходимость изучения геохимии элементов в загрязненных подземных водах и разработки методов учета этой геохимии в прогнозных моделях.

7. Совершенствование методов прогноза гидрогеохимических явлений. Количественные методы прогноза в гидрогеохимии могут быть основаны только на моделировании, в основу которого заложены принципы точных фундаментальных наук.

Мы уже говорили о том, что в гидрогеохимии существуют два направления моделирования и прогноза распределений вещества в подземных водах. Первое основано на принципах химической термодинамики, второе на принципах физико-химической гидродинамики и кинетики. Эти два направления пока развиваются в слабой зависимости друг от друга по двум основным причинам. Первая из них связана с трудностью методологического совмещения термодинамических равновесных методов с методами кинетики и физико-химической гидродинамики, оперирующих с моделями неравновесных и необратимых процессов. Вторая причина имеет более общее содержание — дело в том, что два основных направления гидрогеологии — гидрогеодинамика и гидрогеохимия развиваются пока в слабой взаимосвязи. И это отрицательно сказывается как на развитии гидрогеодинамики, так и на развитии гидрогеохимии, поскольку многие вопросы гидрогеодинамики нельзя полноценно решать без привлечения гидрогеохимических знаний, как и многие вопросы гидрогеохимии — без привлечения гидрогеодинамических знаний. Это ненормальное для развития гидрогеологии положение должно быть ликвидировано и од-

ним из последствий такой ликвидации должен быть синтез рассмотренных направлений моделирования. Научная сущность такого синтеза заключается в объединении их положительных сторон, ибо методы химической термодинамики, описывая химическую сущность гидрогеохимических явлений и их конечный результат, рассматривают эти явления вне времени и вне связи с движением подземных вод. Наоборот, методы физико-химической гидродинамики и кинетики изучают распределения компонентов химического состава подземных вод на фоне их движения и во времени, но они испытывают значительные трудности из-за недостатка параметров, характеризующих химические процессы в гидрогеодинамических полях. Имеется несколько путей такого синтеза, но вероятно наиболее оптимальный путь связан с разделением прогнозных задач на отдельные подсистемы, рассчитываемые различными методами, т. е. создаются, например, три подсистемы — транспортная, термодинамическая и кинетическая. В зависимости от гидрогеологических ситуаций и свойств прогнозируемых веществ, могут рассматриваться все три подсистемы или только некоторые из них. Решение этой проблемы — задача ближайшего будущего.

8. Совершенствование информационной основы гидрогеохимических исследований. Существуют два аспекта работы в этом направлении: Первый аспект связан с получением количественных характеристик процессов, составляющих основу гидрогеохимических явлений. Из всего рассмотренного в этом учебнике материала следует, что гидрогеохимия вступила в стадию осуществления количественных прогнозных решений, основанных на знании тех процессов, которые происходят в гидрогеохимических системах. Но такие количественные решения имеют дело с моделями, составной частью которых являются термодинамические и кинетические характеристики процессов. Таких термодинамических и кинетических характеристик далеко не всегда хватает для количественной реализации прогнозных задач. Мы имеем принципиальные теоретические модели естественных и техногенных гидрогеохимических явлений и процессов, но не всегда можем их заполнить необходимыми термодинамическими и кинетическими параметрами. Но без этого невозможна количественная реализация модельных прогнозных решений.

Более благополучно обстоит дело с термодинамическими параметрами и константами. Банк данных термодинамических характеристик веществ быстро растет и в настоящее время существует недостаток преимущественно в отношении соединений элементов с органическими веществами, особенно с веществами техногенного происхождения. Гораздо хуже обстоит дело с кинетическими параметрами процессов. Кинетика при-

родных процессов, а тем более кинетика техногенных процессов, стала объектом исследований только в последние годы и в настоящее время существует острый недостаток кинетических параметров. Прогноз в моделировании необратимых и неравновесных процессов будет зависеть от того насколько быстро будут получены эти параметры. И здесь большая роль должна принадлежать именно гидрогеологам — гидрогеохимикам, которые зная природные условия протекания геохимических процессов должны экспериментально или, используя методы решения обратных задач, получить эти параметры. В итоге термодинамического и кинетического изучения процессов должны быть составлены банки данных термодинамических и кинетических констант и параметров, которые необходимы для реализации прогнозных моделей.

Второй аспект совершенствования информационной основы гидрогеохимических исследований связан с совершенствованием аналитических методов изучения химического состава подземных вод. Количественное моделирование гидрогеохимических явлений предъявляет совершенно новые требования к качеству используемых анализов подземных вод. Невозможно получить строгие количественные решения на основе того полуколичественного и даже качественного аналитического материала, с которым часто имеют дело гидрогеологи. Количественным методом моделирования должна соответствовать адекватная количественная аналитическая информация. Пока же это в практике гидрогеологических исследований не всегда имеется — нет массового определения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, концентрации натрия и калия чаще находят по разности, многие элементы определяют методами, которые не в силах дать их суммарные концентрации, концентрации карбонатов определяют по титруемой щелочности (например, общепринятый метод определения содержания HCO_3^- путем титрования воды кислотой до рН 4,0 не обеспечивает получения верных результатов в присутствии заметных концентраций анионов других слабых кислот и это приводит к завышению получаемых концентраций HCO_3^- — в расчете это приведет к кажущемуся мнимому пересыщению воды в отношении карбонатных минералов) и т. д. Все это означает, что инженер-гидрогеолог должен представлять возможности различных аналитических методов и уметь в зависимости от решаемой задачи выбрать среди них такие, которые позволяют решать эту задачу с необходимой точностью. Таким образом, гидрогеолог, зная аналитические требования, необходимые для различных гидрогеохимических задач с помощью химиков-аналитиков должен осуществлять совершенствование аналитической основы гидрогеохимических исследований применительно к конкретным задачам.

Мы хотели бы завершить это заключение следующим важным положением. Результативность гидрогеохимических исследований зависит от сочетания традиционных гидрогеологических методов (в том числе и экспериментальных) наблюдения природных и техногенных гидрогеохимических явлений и новых количественных методов как средства для интерпретации и прогноза этих явлений. Нельзя забывать, что уровень достоверности использования новых количественных методов, основанных на принципах точных фундаментальных наук, определяется уровнем наших геологических, гидрогеологических и геохимических знаний об объекте исследования. Важно отметить, что для того, чтобы результативно применять количественные методы в гидрогеохимии надо быть квалифицированным геологом, гидрогеологом и геохимиком. Именно знания этих наук определяют правильность выбора прогнозных моделей и возможность их корректировки в ходе исследований. При этом необходим постоянный анализ соответствия расчетных и реальных эмпирических распределений компонентов в подземных водах. Только такой анализ может гарантировать правильность гидрогеохимических решений и уберечь применяемые количественные методы моделирования гидрогеохимических явлений от недостоверных решений.

1. *Валяшко М. Г.* Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод//Тр. Лаб. гидрогеол. проблем. 1958. Т. 16. С. 128—140.
2. *Веригин Н. Н., Шержуков Б. С.* Диффузия и массообмен при фильтрации жидкостей в пористых средах//Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М.: Наука, 1969. С. 237—277.
3. *Вернадский В. И.* История природных вод. Избр. соч. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
4. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965.
5. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
6. *Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования.*— М.: Атомиздат, 1980.
7. *Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород*/Под ред. Н. Н. Веригина, М.: Недра, 1977.
8. *Гольдберг В. М., Газда С.* Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984.
9. *Голубев В. С., Гарибянц А. А.* Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968.
10. *Дривер Дж.* Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985.
11. *Зорькин Л. М., Старобинец И. С., Стадник Е. В.* Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1984.
12. *Зайцев И. К.* Гидрогеохимия СССР. Л.: Недра, 1986.
13. *Иванов В. В.* Основные критерии оценки химического состава минеральных вод. М.: Центр. совет по управл. курортами профсоюзов, 1982, 92 с.
14. *Каменский Г. Н.* Вопросы формирования подземных вод//Тр. Лаб. гидрогеол. проблем. 1958. Т. 16. С. 7—26.
15. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
16. *Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981.
17. *Киреев В. А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
18. *Кирюхин В. К., Мелькановицкая С. Г., Швец В. М.* Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.
19. *Киссин И. Г.* Землетрясения и подземные воды. М.: Наука, 1982.
20. *Кононов В. И.* Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука, 1983.
21. *Крайнов С. Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973.
22. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980.
23. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987.
24. *Лисицин А. К.* Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975.
25. *Лукнер Л., Шестаков В. М.* Моделирование миграции подземных вод. М.: Недра, 1986.
26. *Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии.* М.: Недра, 1988.
27. *Методы изучения и оценка ресурсов глубоких подземных вод.* М.: Недра, 1986.
28. *Мироненко В. А.* Динамика подземных вод. М.: Недра, 1983.
29. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.

30. *Никаноров А. М., Федоров Ю. Л.* Стабильные изотопы в гидрохимии. Л.: Гидрометеониздат, 1988.
31. *Овчинников А. М.* Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970.
32. *Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений/Б. А. Колотов, С. Р. Крайнов, В. З. Рубейкин и др.* М.: Недра, 1983.
33. *Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989.
34. *Посохов Е. В.* Химическая эволюция гидросферы. Л.: Гидрометеониздат, 1981.
35. *Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю.* Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970.
36. *Рыженко Б. Н.* Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981.
37. *Смирнов С. И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974.
38. *Ферронский В. И., Поляков В. А.* Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983.
39. *Фрид Ж.* Загрязнение подземных вод. М.: Недра, 1981.
40. *Формирование и строение ореолов рассеяния веществ в подземных водах/В. А. Грабовников, В. З. Рубейкин, Л. М. Самсонова и др.* М.: Недра, 1977.
41. *Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, 1972.
42. *Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978.
43. *Швец В. М.* Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973.
44. *Helgeson H. C.* Thermodynamic of Hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures//Amer. J. Sci. 1969. V. 267. P. 729—804.
45. *Helgeson H. C., Bronn T. H., Leeper R. H.* Handbook of theoretical activity diagramms depicting chemical equilibria in geologic systems involving aqueous phase at one atm and —0—300° C. S—F. Freeman Copper and co, 1969.
46. *Hem J. D.* Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters//U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1970. V. 1473.
47. *Macioszczyk A.* Hydrogeochemia. Warszawa: 1987.
48. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Brussels—London: 1966.
49. *Smith R. H., Martell A. E.* Critical stability constants. V. 4. Plenum Press. N—Y—London: 1977.
50. *Tardy Y.* Geochemie des alterations Etudes des arenes et des eaux quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg: 1969. 200p.
51. *Thurman E. M.* Organic geochemistry of natural waters. U.S. Geol. Surv.. 1985. Denver. 497p.

- A — радиоактивность пробы
 $A_{ст}$ — радиоактивность стандарта
 k — константа скорости химических реакций
 W — скорость реакции (процесса)
 K — константа равновесия химической реакции (диссоциации соединения). Для комплексных соединений — константа нестойкости комплексного соединения
 K' — константа равновесия химической реакции (ассоциации соединения). Для комплексных соединений — константа устойчивости комплексного соединения
 $pK(-\lg K)$ — показатель константы равновесия
 $ПР$ — произведение растворимости соединения
 G — свободная энергия Гиббса
 ΔG° — стандартная молярная свободная энергия образования
 R — газовая постоянная
 T — абсолютная температура
 H — энтальпия
 ΔH° — стандартная молярная энтальпия образования
 S — энтропия
 d — плотность раствора
 M — относительная молекулярная (ионная) масса растворенного вещества
 m — концентрация вещества в моляльной форме
 C — концентрация вещества в молярной форме
 ε — концентрация ионов в миллиграмм-эквивалентной форме
 a — активность вещества в растворе
 y — коэффициент активности вещества по молярной шкале
 I — ионная сила раствора
 z_i — заряд иона
 r_i — радиус иона
 P — давление
 P_i — парциальное давление конкретного газа в смеси
 V — объем газа
 f — фугитивность газа
 a_w — активность воды
 $pH(-\lg a_{H^+})$ — показатель активности ионов водорода
 k — ступенчатая константа нестойкости (диссоциации) комплексного соединения
 K_w — ионное произведение воды
 F — число Фарадея
 E — ЭДС гальванического элемента
 E° — нормальный стандартный потенциал
 E_h — окислительно-восстановительный потенциал, отнесенный к водородному электроду
 J_m — общий молекулярно-диффузионный поток вещества
 j_m — удельный молекулярно-диффузионный поток вещества
 j_k — конвективный поток вещества
 D_m — коэффициент молекулярной диффузии
 v — скорость фильтрации
 v_d — действительная скорость фильтрации
 k_f — коэффициент фильтрации
 H_f — градиент фильтрации

- D_k — коэффициент конвективной диффузии
 D_{k_l} — коэффициент продольной конвективной диффузии
 Pe — число Пекле
 D_r — коэффициент продольной гидродисперсии
 Q — удельный поток вещества, определяемый кинетикой процессов массоотдачи и массопередачи
 r — степень пересыщения раствора по какому-либо соединению
 q — количество сорбируемого твердой фазой вещества
 θ — изменение концентраций вещества при массопереносе в результате гомогенных и гетерогенных геохимических взаимодействий
 $K_{ад}$ — константа адсорбции
 K_k — константа катионного обмена
 K_a — константа анионного обмена
ХПК — химическое потребление кислорода
БПК — биохимическое потребление кислорода
 N_o — ореольная концентрация компонента в подземной воде
 $N_{ф}$ — фоновая концентрация компонента в подземной воде
 δ — относительное содержание стабильных изотопов
 λ — постоянная радиоактивного распада
 γ — коэффициент активности вещества по моляльной шкале
 σ — коэффициент фугитивности газа
 φ — осмотический коэффициент
 μ — химический потенциал
 π — осмотическое давление
 η — коэффициент, определяющий геометрию порового пространства
 β — коэффициент массоотдачи
 ρ — коэффициент массопередачи
 τ — толщина диффузионного пограничного слоя
 ω — коэффициент скорости растворения
 ν — показатель, характеризующий порядок реакции по веществу
 ψ — суммарное число ионов, на которое диссоциирует одна молекула электролита
 α — степень закомплексованности иона
 χ — Бунзеновский коэффициент

Предисловие	3
Введение	5
Часть первая	
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ	
Глава 1. Подземные воды — сложные водные растворы	13
1.1. Структура воды и ее аномальные свойства	13
1.2. Состав подземных вод	16
1.2.1. Неорганические (минеральные) вещества	19
1.2.2. Органические вещества	22
1.2.3. Микрофлора подземных вод	25
1.2.4. Газы	27
1.2.5. Изотопный состав	34
1.3. Термобарические условия подземной гидросферы	41
1.3.1. Температурный режим подземных вод	41
1.3.2. Пластовое давление	42
1.4. Современные методы изучения состава подземных вод	43
1.4.1. Методы аналитического определения макро- и микрокомпонентов	44
1.4.2. Методы аналитического определения органических веществ	45
1.5. Классификации химического состава подземных вод	47
Контрольные вопросы	49
Глава 2. Основы приложения химической термодинамики к гидрогеохимическим системам	49
2.1. Основные понятия химической термодинамики	50
2.1.1. Закон действующих масс	52
2.1.2. Параметры, характеризующие термодинамические свойства веществ	56
2.1.3. Способы выражения концентраций веществ, принятые при термодинамических расчетах в гидрогеохимии	59
2.2. Особенности приложения методов химической термодинамики к реальным гидрогеохимическим системам	60
2.2.1. Активность веществ в растворе	61
2.2.2. Парциальное давление и фугитивность (летучесть) газа	64
2.2.3. Гидратация ионов и активность воды	66
2.3. Свойства реальных гидрогеохимических систем, позволяющие применять к ним методы химической термодинамики	68
Контрольные вопросы	71
Глава 3. Миграционные формы химических элементов в подземных водах	71
3.1. Значение миграционных форм химических элементов в гидрогеохимии	71
3.2. Общие представления о миграционных формах химических элементов в подземных водах	73
3.3. Растворенные вещества подземных вод. Понятие о комплексных соединениях элементов	74
3.4. Классификация химических элементов по их вероятным растворенным формам миграции в подземных водах	80
3.5. Влияние органических веществ на миграционные формы элементов в подземных водах	90
3.6. Смешанные комплексные соединения в подземных водах	94

3.7. Влияние температуры и давления на устойчивость комплексных соединений	94
3.8. Связь миграционных форм элементов с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева	96
3.9. Методы установления миграционных форм химических элементов в подземных водах	97
Контрольные вопросы	100
Глава 4. Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния подземных вод	101
4.1. Кислотно-щелочные состояния подземных вод	101
4.1.1. Общие физико-химические сведения	101
4.1.2. Причины изменения рН подземных вод	103
4.1.3. Пределы изменения рН подземных вод	107
4.2. Окислительно-восстановительные состояния подземных вод	108
4.2.1. Общие физико-химические сведения	108
4.2.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	110
4.2.3. Измерения окислительно-восстановительного потенциала	113
4.2.4. Принципы интерпретации замеров окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	114
4.2.5. Диаграммы Eh—рН	116
4.2.6. Потенциалзадающие системы подземных вод	120
4.2.7. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	129
Контрольные вопросы	131
Глава 5. Массоперенос в гидрогеохимических системах	131
5.1. Химический потенциал как движущая сила процессов массопереноса при формировании химического состава подземных вод	133
5.2. Виды переноса вещества, влияющие на формирование химического состава подземных вод	135
5.2.1. Молекулярная диффузия	135
5.2.2. Осмос	138
5.2.3. Конвекция и конвективная диффузия	140
5.2.4. Кинетика процессов массопереноса	144
Контрольные вопросы	148
Глава 6. Процессы формирования химического состава подземных вод	149
6.1. Растворение	149
6.1.1. Общие понятия о растворении и выщелачивании (экстракции)	149
6.1.2. Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение веществ	154
6.1.3. Особенности процессов растворения при формировании химического состава подземных вод	157
6.2. Кристаллизация	168
6.2.1. Определение вероятности кристаллизации веществ из подземных вод	170
6.2.2. Процессы, ведущие к формированию пересыщенных растворов в гидрогеохимических системах	172
6.2.3. Устойчивость пересыщенных подземных вод и метастабильные состояния	177
6.3. Сорбция и ионный обмен	179
6.3.1. Сорбенты и ионообменники реальных гидрогеохимических систем	183
6.3.2. Влияние процессов комплексообразования на сорбционные и ионообменные процессы	185
6.3.3. Вертикальная зональность сорбционных и ионообменных процессов в гидрогеохимических системах	185
6.4. Биохимические процессы	187
6.4.1. Гидрогеохимические последствия деятельности микроорганизмов	187

6.4.2. Влияние деятельности микроорганизмов на окисление сульфидных минералов	188
6.4.3. Влияние деятельности микроорганизмов на процессы сульфат-редукции	189
6.4.4. Влияние деятельности микроорганизмов на трансформации миграционных форм азота	190
Контрольные вопросы	192
Глава 7. Геохимические барьеры	193
7.1. Основные виды геохимических барьеров	193
7.2. Влияние геохимических барьеров на процессы самоочищения подземных вод и их рудообразующую деятельность	198
Контрольные вопросы	203
Глава 8. Формирование хлоридных рассолов в осадочных породах земной коры	203
8.1. Обоснование связи формирования хлоридных рассолов с галогенными формациями	203
8.2. Инфильтрационные хлоридные рассолы	205
8.3. Седиментогенные хлоридные рассолы	207
8.3.1. Геохимические особенности испарительного концентрирования морской воды	207
8.3.2. Геохимические преобразования первичных рассолов в ходе их последующей геохимической эволюции	210
Контрольные вопросы	217
Глава 9. Гидрогеохимическая зональность	218
9.1. Горизонтальная зональность химического состава грунтовых вод	218
9.2. Зональность химического состава глубоких напорных вод платформ, краевых прогибов и межгорных впадин	220
9.3. Зональность газового состава подземных вод (на примере платформенных областей)	233
9.4. Зональность органических веществ подземных вод	237
9.5. Зональность микрофлоры подземных вод	241
9.6. Окислительно-восстановительная зональность подземных вод	244
Контрольные вопросы	247
Часть вторая	
ПРИКЛАДНАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ	
Глава 10. Основы геохимии подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	248
10.1. Оценка качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	249
10.2. Основы геохимии важнейших нормируемых химических элементов в хозяйственно-питьевых подземных водах	254
10.2.1. Стронций	254
10.2.2. Железо	258
10.2.3. Марганец	264
10.2.4. Мышьяк	269
10.2.5. Фтор	273
10.3. Химический состав подземных вод и геохимическая экология	280
Контрольные вопросы	283
Глава 11. Основные геохимические типы и провинции минеральных и термальных вод	283
11.1. Общие сведения о минеральных водах	283
11.2. Геохимические типы минеральных вод	286
11.2.1. Минеральные воды, обогащенные органическим веществом	286
11.2.2. Железосодержащие минеральные воды	288
11.2.3. Мышьяксодержащие минеральные воды	289
11.2.4. Азотные термальные воды	291
11.2.5. Метановые воды	294
11.2.6. Сероводородные (сульфидные) воды	295

11.2.7. Углекислые воды	295
11.2.8. Радоновые воды	302
11.3. Особенности геохимии термальных вод	303
11.3.1. Классификация термальных вод	303
11.3.2. Условия формирования терм	306
11.3.3. Провинции минеральных и термальных вод	308
Контрольные вопросы	312
Глава 12. Геохимические основы проблемы промышленных вод.	312
12.1. История и современное состояние использования промышленных вод	314
12.2. Геохимическая оценка способности химических элементов к накоплению в подземных водах	316
12.3. Геохимия элементов, используемых в промышленных водах	317
12.3.1. Литий, рубидий, цезий	317
12.3.2. Бром	323
12.3.3. Йод	328
12.4. Гидрогеохимические провинции промышленных подземных вод	332
Контрольные вопросы	334
Глава 13. Гидрогеохимический метод поисков полезных ископаемых и гидрогеохимические предвестники землетрясений	335
13.1. Основы гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений	335
13.1.1. Геохимия некоторых химических элементов, используемых при гидрогеохимических поисках рудных месторождений	335
13.1.2. Основные методические понятия и принципы, используемые при гидрогеохимических поисках рудных месторождений	349
13.2. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности	356
13.3. Гидрогеохимические показатели (предвестники) землетрясений	362
Контрольные вопросы	366
Глава 14. Гидрогеохимические основы охраны подземных вод от загрязнения	366
14.1. Охрана природы — важнейшая задача человечества	366
14.2. Виды последствий техногенного воздействия на геологическую среду	367
14.3. Загрязнения подземных вод. Влияние загрязняющих веществ на химический состав подземных вод	371
14.3.1. Существующие понятия	371
14.3.2. Общие свойства основных видов загрязнений подземных вод	372
14.4. Характеристика геохимических свойств наиболее важных веществ, загрязняющих подземные воды	375
14.4.1. Соединения азота	375
14.4.2. Пестициды	382
14.4.3. Нефть и нефтепродукты	384
14.4.4. Радиоактивные вещества	386
14.4.5. Фенолы	388
14.4.6. Поверхностно-активные вещества	388
14.5. Геохимическая типизация загрязненных подземных вод	389
14.5.1. Общие основы геохимической типизации загрязненных подземных вод	389
14.5.2. Геохимические типы загрязненных подземных вод	394
14.6. Буферность загрязненных подземных вод и их способность к самоочищению	406
14.7. Геохимико-экологические последствия загрязнений подземных вод	409
Контрольные вопросы	411
Глава 15. Научные основы гидрогеохимических прогнозов, методы моделирования гидрогеохимических явлений	412
15.1. Общие понятия о моделировании и моделях в гидрогеохимии	413
15.2. Состояние, задачи и пути моделирования гидрогеохимических явлений	416

15.3. Общие методологические принципы построения моделей и моделирования в гидрогеохимии	420
15.4. Моделирование гидрогеохимических явлений и процессов, основанное на принципах химической термодинамики	421
15.4.1. Гидрогеодинамические условия приближения реальных гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия	422
15.4.2. Теоретические геохимические основы, закладываемые в термодинамическое моделирование	425
15.4.3. Составление физико-химической модели гидрогеохимических явлений	427
15.4.4. Гидрогеохимические задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования	430
15.4.5. Реализация задач термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений и их программное обеспечение	434
15.4.6. Сопоставление результатов термодинамического моделирования с реальными распространениями компонентов в подземных водах	438
15.4.7. Ограничения методов термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений	438
15.5. Способы учета геохимических процессов, происходящих в неравновесных и необратимо эволюционирующих гидрогеохимических системах	441
15.6. Моделирование массопереноса с учетом кинетики геохимических процессов	442
15.6.1. Общие понятия и задачи моделирования, используемые модели	442
15.6.2. Параметры, необходимые для учета геохимических процессов при моделировании массопереноса	444
Контрольные вопросы	447
Заключение	449
Список литературы	455
Основные условные обозначения	457

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

КРАЙНОВ Станислав Романович
ШВЕЦ Владимир Михайлович

ГИДРОГЕОХИМИЯ

Заведующий редакцией *Е. И. Кит*

Редакторы издательства *С. Г. Бароянц, Н. М. Венгерцева*

Технические редакторы *А. А. Бровкина, Н. А. Зотимова*

Корректоры *В. И. Сафелкин, Е. М. Федорова*

ИБ № 7991

Сдано в набор 15.08.91. Подписано в печать 29.10.91. Формат 60×90^{1/16}. Бумага Тип № 2. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 29,0. Усл. кр.-отт. 29,0. Уч.-изд. л. 30,67. Тираж 2000 экз. Заказ 1149/2143—1.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 125047, Москва, Тверская застава, 3.
Московская типография № 11 Министерства печати и информации Российской Федерации. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.