

556
K775

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. ВЕРНАДСКОГО

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. СЕРГО ОРДЖОНИКИДЗЕ

С.Р. Крайнов Б.Н. Рыжович В.М. Шаец

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Теоретические, прикладные
и экологические аспекты



Центр ЛитНефтеГаз

S.R. Kraynov B.N. Ryzhenko V.M. Shvets

GEOCHEMISTRY OF GROUND WATERS

Theoretical, Applied
and Environmental Aspects

Editor-in-Chief
Academician N.P. LAVEROV

2-nd edition, supplemented



ContrLitNefteGas

MOSCOW 2012

556
K775

С.Р. Крайнов Б.Н. Рыженко В.М. Швец

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Теоретические, прикладные
и экологические аспекты

Ответственный редактор
академик Н.П. ЛАВЕРОВ

Издание второе, дополненное



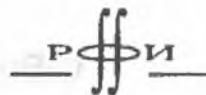
ЦентрЛитНефтеГаз

МОСКВА 2012

УДК 550.4; 551.4

ББК 26.30

К78



*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 10-05-070210*

Ответственный редактор
академик *Н.П. Лаверов*

Крайнов С.Р. и др.

Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Издание второе, дополненное / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец; Отв. ред. академик Н.П. Лаверов. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.

ISBN 978-5-902665-48-9

Книга представляет собой фундаментальное исследование, в котором всесторонне рассмотрены современные проблемы геохимии подземных вод и геохимические принципы их использования при решении наиболее значимых теоретических, прикладных и экологических задач формирования и деятельности подземных вод. В книге освещены современные представления о формировании химического состава подземных вод различных глубинных зон земной коры, геохимии большого числа химических элементов и веществ в подземных водах (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ra, Rn, B, Al, P, S, As, Se, Cr, Mo, F, Cl, Mn, Fe, Br, I, Co, Ni, U, фенол, диоксины, пестициды, нефтепродукты и др.), современные представления о формировании химического состава природно-техногенных систем. Обобщены гидрогеохимические данные, необходимые для решения основных прикладных и экологических задач, связанных с использованием подземных вод. Выполнен анализ современных методов прогнозного компьютерного моделирования геохимических процессов, представлена критическая сводка современных термодинамических параметров химических элементов (свободные энергии Гиббса веществ, константы равновесия химических реакций и ионообменных процессов; Eh-pH уравнения потенциалзависимых систем и пр.).

Для специалистов в различных областях геологии, гидрогеологии, геохимии, экологии, медицины, имеющих профессиональный интерес к подземным водам.

Editor-in-Chief Academician
N.P. Laverov

Kraynov S.R. et al.

Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects. 2-nd edition, supplemented / S.R. Kraynov, B.N. Ryzhenko, V.M. Shvets; Ed. by N.P. Laverov. – M.: CentrLitNefteGas, 2012. – 672 p.

ISBN 978-5-902665-48-9

The book is an encyclopedic summary on modern groundwater geochemistry and its application to hydrogeological and environmental problems. The following topics are considered: formation of groundwater chemical composition in the various deep zones of the Earth crust; geochemistry of chemical elements and aqueous components (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ra, Rn, B, Al, P, S, As, Se, Cr, Mo, F, Cl, Mn, Fe, Br, I, Co, Ni, U, phenols, dioxine, pesticides, oil products etc) in the ground waters; formation of technogenic system chemical composition.

Hydrogeochemical knowledge needed for solution of applied and environmental problems is summarized. Computer simulation technique used for prognosis of geochemical processes and of groundwater chemical composition formation are analyzed. Information on aqueous solution thermodynamics (Gibbs free energy of aqueous species, reaction constant, Eh-pH equation etc) and or migration forms of the chemical elements is given.

The book is for experts of various fields (geology, hydrogeology, geochemistry, ecology, medicine etc) related to consumption of ground waters.

ISBN 978-5-902665-48-9

© Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М., 2012

© ЦентрЛитНефтеГаз, 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ ОТВЕТСТВЕННОГО РЕДАКТОРА

Читателю предлагается второе издание книги С.Р.Крайнова, Б.Н.Рыженко и В.М. Швеца “Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты”, опубликованной в 2004 г. издательством “Наука”. В этой монографии подведен итог полувековых гидрогеохимических исследований, выполненных коллективом специалистов ВСЕГИНГЕО, МГРИ (ныне РГГРУ) им. С. Орджоникидзе и ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН.

Монография является фундаментальным исследованием важнейших проблем современной гидрогеохимии, одна из которых – проблема качества подземных вод, решаемая на количественной основе. Изучение гидрогеохимических процессов на количественной основе всегда было главным в исследованиях ведущих специалистов российской гидрогеологической школы (А.М. Овчинников, И.К. Зайцев, П.А. Удодов и др.). Авторы монографии в своей работе опираются на методы точных наук (химической термодинамики, химической кинетики и физико-химической гидродинамики) и на возможности широкого использования термодинамического компьютерного моделирования систем “вода–порода–газы” (И.К. Карпов, Ю.В. Шваров, К. Nordstrom). В этом главное достоинство и отличие данной монографии от аналогичных российских и зарубежных публикаций по гидрогеохимии.

Монография состоит из трех частей. В первой рассмотрены основные используемые химические и физические понятия и закономерности физико-химических процессов, ответственных за формирование химического состава природных вод: растворение–осаждение минералов, ионизация–комплексобразование в водной фазе, окислительно-восстановительные процессы между растворенными частицами элементов в разной степени окисления, сорбция–десорбция (ионный обмен). Протекание этих процессов количественно предсказуемо благодаря накопленному массиву экспериментальной информации о термодинамических свойствах минералов, газов и растворенных в воде веществ, критическому анализу и обобщению этих данных, созданию моделей термодинамических свойств компонентов и реакций (В.П. Глушко и др.; И.Л. Ходаковский и др.; N. Helgeson et al.; О.В. Брызгалин, Б.Н. Рыженко; E. Shock et al.; T. Holland et al.).

Во второй части книги рассмотрен генезис химического состава и геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов. По мнению авторов, генезис основных геохимических типов минерализованных вод и рассолов и все направления их геохимической эволюции в гидрогеологических структурах земной коры определяются совокупностью граничных условий (численных значений физико-химических факторов), которые формируются в реальных природных геологических, гидрогеологических и геотермических ситуаци-

ях. Основными граничными условиями (факторами) являются: (а) отношение масс реагирующих породы и воды, (б) петрохимический тип породы и содержание в ней летучих, (в) открытость—закрытость системы относительно летучих и их парциальные давления, (г) температура—давление существования системы. В России аналогичный, но расширенный методологический подход успешно применен при рассмотрении континентального гидротермального рудообразования (Викт. Л. Барсуков, М.В. Борисов) и субмаринных гидротермальных систем (Д.В. Гричук).

Третья часть монографии посвящена геохимии минеральных и промышленных вод, вод хозяйственно-питьевого назначения и техногенных систем, а также гидрогеохимическим методам поисков полезных ископаемых, моделированию гидрогеохимических процессов, возможностям и ограничениям гидрогеохимических прогнозов. Представлены фактические данные о гидрогеохимии Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ra, Rn, B, Al, P, S, As, Se, Cr, Mo, F, Cl, Mn, Fe, Br, I, Co, Ni, U, фенолов, диоксинов, пестицидов, нефтепродуктов. Проанализированы минеральные равновесия, определяющие содержание этих элементов в подземных водах.

В монографии рассмотрена актуальная проблема “техногенеза”, когда современная деятельность человека привела к тому, что природные гидрогеохимические системы трансформировались в природно-техногенные системы с повышенными концентрациями многих химических элементов и их новообразованных миграционных форм. Отрицательным свойством техногенных систем является необратимость негативных гидрогеохимических процессов. В связи с этим возникнет вопрос, как эту необратимость предотвратить. Этому посвящены специальные разделы, рассматривающие геохимические типы подземных вод, формирующихся в техногенных условиях.

В заключение еще раз отмечу, что монография С.Р. Крайнова, Б.Н. Рыженко, и В.М. Швеца “Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты” представляет фундаментальное исследование, в котором на современном уровне знаний рассмотрены проблемы формирования макросостава различных геохимических типов подземных вод и для нескольких десятков микрокомпонентов дано объяснение их гидрогеохимической истории. Монография весьма полезна как для зрелых специалистов гидрогеологов, экологов, поисковиков, так и для учащейся молодежи.

Первое издание монографии быстро разошлось, среди читателей и получило высокую оценку специалистов, в том числе в рецензиях, опубликованных в журналах “Водные ресурсы” и “Геоэкология”.

Академик РАН
Н.П. Лавров

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимия подземных вод – это крупное направление науки, развивающееся на стыке геохимии и гидрогеологии. Она является основой для решения многих как теоретических геологических проблем (рудообразование, седиментогенез, формирование гидротермальных растворов и пр.), так и прикладных проблем современной гидрогеологии и экологии, особенно связанных с использованием подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также минеральных (лечебных), теплоэнергетических вод и пр. Особенно важное значение в настоящее время имеет геохимия подземных вод в качестве научной основы для их охраны и охраны окружающей среды от загрязнений. В 80-е годы авторы этой книги создали обобщающие гидрогеохимические работы [Основы геохимии подземных вод, 1980; Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, 1987; Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии, 1988], а также учебник “Гидрогеохимия” [1992]. Эти книги широко используются в теоретических и прикладных исследованиях, но уже возникла настоятельная потребность в их переиздании. Но мы сочли целесообразным, собрав и обобщив наиболее полезное, что было в этих книгах, в единую монографию и дополнив ее результатами наших исследований за последние 10 лет, представить на суд специалистов – гидрогеологов, геохимиков, экологов новую обобщающую фундаментальную (в сущности, энциклопедическую) работу. В монографии обобщены современные представления о геохимических процессах, составляющих основу формирования химического состава подземных вод, и различные пути их оптимального использования при решении различных геологических, гидрогеологических, геохимических и экологических проблем.

Отметим несколько отличительных особенностей предлагаемой вниманию читателей книги:

– она представляет собой фундаментальное исследование современных представлений о формировании химического состава подземных вод в различных глубинных зонах земной коры, основанное на количественных методах современной геохимии;

– это обобщение геохимии большого числа химических элементов и различных веществ в подземных водах. Здесь с позиций решения различных прикладных проблем последовательно рассмотрена геохимия в подземных водах Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ra, B, Al, N, P, S, As, Se, Cr, Mo, F, Cl, Mn, Fe, Br, I, Co, Ni, U, Rn, а также токсичных веществ – фенолов, диоксинов, пестицидов, ПАВ, нефтепродуктов и др.;

– в книге содержится большой объем гидрогеохимических знаний, которые необходимы для решения всех значимых прикладных и экологических проблем, связанных с использованием подземных вод;

– приводится исчерпывающее изложение современных представлений о формировании химического состава подземных вод техногенных систем, а также геохимически охарактеризованы наиболее значимые техногенные явления, наиболее существенно ухудшающие качество подземных вод;

– содержится критический анализ современных методов прогнозного моделирования геохимических процессов, составляющих основу формирования химического состава подземных вод, проанализированы возможности и ограничения различных моделей (транспортных, геомиграционных термодинамических, кинетических), применяемых при таком моделировании и используемых при реализации программных средств;

– определены оптимальные природные ситуации приложения различных видов моделей к прогнозу гидрогеохимических явлений и рекомендованы пути синтеза этих моделей.

Наконец, нами собраны и критически обобщены современные термодинамические параметры геохимических процессов и физико-химических свойств химических элементов, а также их форм в подземных водах (свободные энергии соединений элементов, константы равновесия химических реакций, константы устойчивости комплексных соединений, параметры ионообменных процессов, Eh-уравнения потенциалзадающих систем и пр.), что необходимо для расчета результатов геохимических процессов при решении различных теоретических и прикладных задач. Книга является полноценным современным справочником по этим параметрам.

Книга рассчитана на зрелых специалистов, которые занимаются научными теоретическими и прикладными исследованиями, связанными с оценкой геологической роли подземных вод и их использованием при решении различных прикладных и экологических задач, в том числе и в техногенных системах.

Главы книги разделены между авторами следующим образом: С.Р. Крайновым написаны главы 3–8, 11, 15, 16; С.Р. Крайновым и Б.Н. Рыженко – глава 9; Б.Н. Рыженко и С.Р. Крайновым – глава 2; С.Р. Крайновым и В.М. Швецом – главы 12, 13, 14; В.М. Швецом – главы 1 (совместно с Р.И. Злочевской) и 10.

Специально следует сказать о месте выполнения исследований, которые положены в основу монографии. Теоретические проблемы разрабатывались преимущественно в Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) и финансировались Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ). Прикладные исследования осуществлены С.Р. Крайновым во Всероссийском научно-исследовательском институте гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО), где он проработал многие годы. В этом институте под руководством С.Р. Крайнова трудились весьма квалифицированные специалисты, среди которых выделим С.Д. Капранова, Б.А. Колотова, Н.Г. Петрову, В.П. Закутина, Г.А. Соломина, В.И. Соболева, Ю.С. Павлова, А.А. Богомолу, И.К. Кирюхину, З.Г. Гудзь. Компьютерное моделирование выполнено по программам Ю.В. Шварова. Рукопись к изданию подготовлена Е.В. Черкасовой. Всем им мы выражаем глубокую благодарность, особо отметим Л.П. Крайнову, которая способствовала созданию этой книги.

Авторы будут признательны всем специалистам и организациям за замечания и пожелания, которые следует посылать по адресу 117 975 Москва, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН.

ВВЕДЕНИЕ

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 “О классификации и химическом составе природных вод”, прочитанном в 1929 г. в Российском минералогическом обществе.

Геохимия подземных вод изучает их вещественный состав, процессы его формирования, историю и миграцию химических элементов в подземной гидросфере. Задачи геохимического изучения подземных вод в наши дни чрезвычайно разнообразны. Они включают исследование геохимической истории подземных вод как природного явления, играющего исключительно большую роль в жизни человека, в истории земной коры и особенно подземной части биосферы. Она рассматривает 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, а также 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”, где он систематизировал накопленный к 30-м годам прошлого века 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 определил как 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 водными 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, и показал, что единство определяется сложными системами взаимодействия “вода – порода – газ – живое вещество”. В связи с этим, 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 интенсивное взаимодействие вод с этими горными породами, а динамика этих взаимодействий подчиняется геологическим и гидрогеологическим процессам.

Важнейшая теоретическая проблема гидрогеохимии – формирование химического и газового состава подземных вод. Она составляет основу при решении многих геологических, гидрогеологических и геохимических проблем, а также весьма значительного числа прикладных проблем, связанных с использованием подземных вод, с определением их влияния на экологическое состояние среды, особенно в результате ее загрязнения. Среди таких проблем прежде всего назовем 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 и СанПиН 2.1.4.1074-01 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 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 подземных вод хозяйственно-питьевого назначения*.

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 спектра 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 и рассеянных), органических веществ и растворенных газов. Это направление в геохимии получило название *рудопоисковой и нефтегазопоисковой гидрогеохимии*. Познание процессов взаимодействия вод с вмещающей их средой необходимо при применении нового прогрессивного метода разработки месторождений полезных ископаемых – *метода подземного выщелачивания*.

Особо отметим 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 химического состава подземных вод для использования в различных целях. Поэтому гидрогеохимические исследования техногенных систем 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, А.И. Германова, 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 статьях начала 40-х годов прошлого века и обобщающей монографии “Гидрогеология Русской платформы” (1948) он отчетливо показал зависимость гидрогеохимической зональности от гидрогеодинамических особенностей гидрогеологических структур. Работы Н.К. Игнатовича послужили импульсом для развития региональной гидрогеохимии, радиогидрогеологии, нефте- и рудописковой гидрогеохимии, учения о геологической деятельности подземных вод при образовании месторождений полезных ископаемых.

Труды Г.Н. Каменского были направлены на изучение генезиса подземных вод, включая их вещественный состав. В учении о генетических типах подземных вод он учитывал комплекс генетических процессов как геохимического, так и гидрогеодинамического характера. Используя понятия А.Е. Ферсмана о 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 участием морских вод в процессе осадконакопления, а в дальнейшем – с процессами диагенеза осадков и метаморфизации заключенных в них вод;

3) метаморфический и магматический, к которым относятся процессы формирования глубоких вод, связанных с термальным, динамическим и региональным метаморфизмом, а также с 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 в развитии многих направлений гидрогеохимии был сделан А.М. Овчинниковым. Его монография по минеральным водам (1947) в течение многих лет служила единственным пособием для студентов вузов при изучении ими основ гидрогеохимии. Во втором издании этой книги (1963) 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 (1970) систематически изложил основное содержание курса гидрогеохимии, который он в течение многих лет читал в МГРИ. В этой монографии рассмотрены гидрогеохимическая зональность водонапорных систем, условия и факторы миграции химических элементов в подземных водах, процес-

сы формирования их химического состава, изложены основы методики гидрогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых и составления гидрогеохимических карт. Большое внимание уделено гидрогеохимической характеристике почти 20 химических элементов, наиболее характерных для состава подземных вод месторождений полезных ископаемых (нефти, газа, солей, черных, цветных и редких металлов).

Отметим, что геохимия подземных вод в 40–60-е годы прошлого века 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 в области геохимии минеральных вод работали В.В. Иванов, Л.А. Яроцкий, Н.И. Толстихин, Е.В. Посохов и др.

В нашей стране гидрогеохимия развивается в основном в ведущих учебных и научных центрах, где создавались научные школы и разрабатывались новые перспективные направления гидрогеохимии. Следует упомянуть ленинградскую школу гидрогеохимиков (ЛГИ, ЛГУ, ВСЕГЕИ), которые занимаются региональной гидрогеохимией, гидрогеохимическими поисками месторождений, гидрогеохимическими процессами (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, разрабатывает вопросы формирования химического состава подземных вод, органической гидрогеохимии, компьютерного моделирования гидрогеохимических явлений; решает различные прикладные проблемы, связанные с оценкой качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, прогнозами химического состава этих вод, разработкой гидрогеохимического метода поисков полезных ископаемых, методов 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. Щербakov, В.И. Кононов, В.П. Зверев и др.).

Очень активно развиваются гидрогеохимические исследования за рубежом. В связи с возрастающим значением качества подземных вод и решением экологических проблем, в развитых странах за последние 20–30 лет приоритет отдавался изучению формирования химического состава, особенно в условиях техногенеза. Среди зарубежных исследователей прежде всего отметим Р.М. Гаррелса, который написал прекрасные книги, где обоснованно применение методов химической термодинамики в геохимических исследованиях. Следует назвать также Дж. Дривера, Г. Хелгесона, Т. Пачеса, А. Трасделла, Дж. Хема, Р. Бернера, Д. Пламмера и других, которые заложили базу количественного познания процессов, составляющих основу гидрогеохимических явлений. Изучение геохимических процессов за рубежом всегда сопровождалось постоянной работой по получению количественных параметров, характеризующих эти процессы и позволяющих рассчитывать их. В этом отношении выделим работы Р. Смита, А. Мартелля, Г. Хелгесона, Д. Нордстрёма, К. Питцера, создавших фундаментальные справочные монографии, а также предложивших способы вычисления термодинамиче-

ских параметров, что необходимо для расчета, интерпретации и прогноза гидрогеохимических явлений.

Историческое развитие гидрогеохимии включает два этапа. *Первый этап* – накопление эмпирического материала, характеризующего изменения химического состава подземных вод под влиянием различных геологических ситуаций и процессов. В результате были разработаны основы региональной гидрогеохимии, сформулированы принципы геохимической зональности подземных вод в геологических структурах, собраны материалы о распространении большого числа химических элементов и органических веществ в подземных водах. Получены совершенно новые данные о химическом и газовом составе подземных вод. Это связано, во-первых, с большим объемом глубокого бурения (особенно в нефтегазоносных областях), в результате чего появилась качественно новая информация о химическом составе подземных вод в глубоких зонах земной коры, а во-вторых, с применением новых аналитических методов для изучения химического и газового состава подземных вод. В результате накоплены 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 уровень, характеризующийся количественным познанием процессов формирования химического состава подземных вод.

Начало *второго этапа* относится к середине 60-х годов прошлого века, 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 такие методы и средства интенсивно внедряются в гидрогеохимию, что позволяет получать количественные решения важнейших теоретических и прикладных задач гидрогеохимии. Основой всех таких количественных решений является следующее 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*. И это положение открыло в гидрогеохимии широчайшие возможности для использования различных количественных методов познания гидрогеохимических явлений, основанных на методах точных наук, особенно химической термодинамики и физико-химической гидродинамики. Оно сейчас активно развивается и, более того, на его основе сформировалось новое направление современной геохимии подземных вод, заключающееся в генетическом анализе влияния различных граничных условий (задаваемых природными гидрогеологическими и геотермическими ситуациями) на протекание геохимических процессов, составляющих основу формирования химического состава подземных вод [С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, 1997–2002].

Осознание этого положения привело к тому, что в последние 20–30 лет в нашей стране и за рубежом активно нарастали темпы количественного познания гидрогеохимических явлений на основе методов химической термодинамики, физико-химической гидродинамики и кинетики. Имеются различные конечные задачи количественного изучения процессов формирования химического состава

подземных вод, начиная от оценки качества подземных вод и кончая установлением геологической роли подземных вод и прогнозом их рудообразующей деятельности. Но в значительной степени количественное изучение геохимических процессов формирования химического состава подземных вод связано с необходимостью решать экологические проблемы, которые в большинстве стран в настоящее время приобрели жизненно важное значение. В своей сущности гидрогеохимия является научной основой решения экологических проблем, поскольку одна из основных задач современных экологических исследований – сохранение подземных вод с оптимальным для их использования химическим составом. При этом специально подчеркнем, что задача таких гидрогеохимико-экологических исследований сейчас заключается не только в констатации определенного химического состава среды, но и в прогнозе его техногенных изменений и, что особенно важно, в управлении его качеством. В настоящее время в геохимии подземных вод созданы количественные модели формирования химического состава подземных вод в различных естественных и техногенных ситуациях, а реализация этих моделей на основе компьютерных технологий позволяет решать самые различные прогнозные и управляющие задачи. Имеется значительное число алгоритмов и программных средств для решения таких задач при самых разнообразных граничных условиях. В предлагаемой вниманию читателей книге решению таких проблем посвящены главы 2, 16.

Будущее в геохимии подземных вод принадлежит специалистам, умеющим сочетать познания в области классической геологии и гидрогеологии с умением использовать методы точных наук и ЭВМ в качестве инструмента для углубленного и объективного изучения гидрогеохимических явлений. Напомним, что, применяя методы точных наук, мы оперируем с моделями, представляющими часто упрощенное отражение вероятностно-детерминированной гидрогеохимической реальности, учитывающее лишь часть причинно-следственных связей. Между тем гидрогеохимические процессы протекают в сложных многокомпонентных системах, а сами гидрогеохимические явления обладают значительно большей неопределенностью по сравнению с упрощенными моделями физико-химических систем.

В отличие от чисто теоретических наук геохимия подземных вод тесно связана с решением многих прикладных и экологических проблем. Поэтому в ней большое значение имеет эффект обратной связи, когда главным критерием достоверности и совершенствования модельных физико-химических представлений являются гидрогеологическая и гидрогеохимическая реальность и практика.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Глава 1

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 ряд различных представлений о структуре воды и водных растворов.

Структура молекулы воды. С современных позиций форму молекулы воды H_2O можно представить 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 $104,5^\circ$. Расстояние между атомами кислорода и водорода равно приблизительно $0,1$ 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

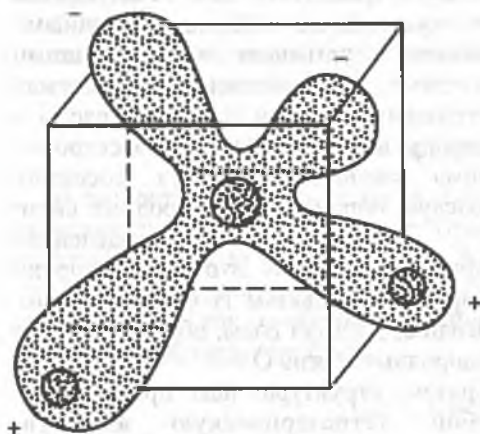


Рис. 1.1. Электронное облако молекулы

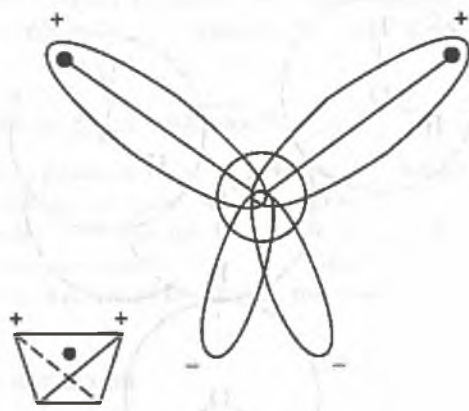


Рис. 1.2. Электронные орбитали и тетраэдрическая структура молекулы воды

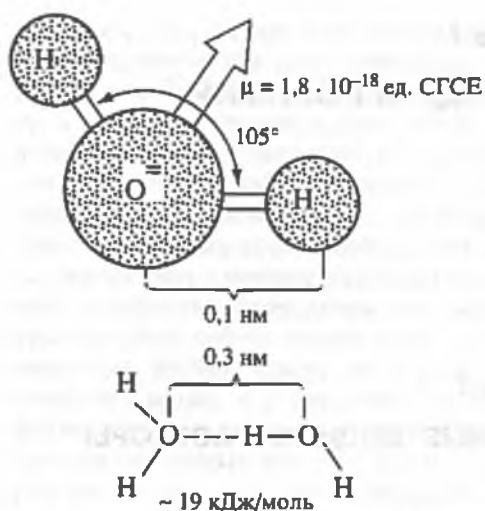


Рис. 1.3. Схематическое изображение структурных особенностей молекулы воды и водородной связи

и на двух других вершинах – по два неподеленных электрона. Молекула воды чрезвычайно устойчива, так как атомы кислорода и водорода связаны между собой ковалентно (Н–О). Указанное распределение положительного и отрицательного зарядов в молекуле воды обуславливает большой дипольный момент молекулы воды, что имеет важное значение при взаимодействии молекул между собой и с растворенными веществами.

Каждая молекула воды взаимодействует с четырьмя соседними молекулами в вершинах электронных орбиталей (или в вершинах условного тетраэдра) путем электростатического взаимодействия между водородом одной молекулы и неподеленной парой электронов другой молекулы (О–Н – – – О). Таким образом возникают водородные связи между молекулами воды, энергия которых составляет ~1 кДж/г, а длина связи (расстояние между атомами кислорода двух соседних молекул) – 0,3 нм (рис. 1.3).

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 газообразная вода, состоящая преимущественно из мономеров, т.е. одиночных молекул H_2O . Чтобы превратить воду в газ (пар) при 100 °С, требуется затратить 2,26 кДж/г, 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 Н–О направлены в сторону неподеленных пар электронов атома кислорода у двух соседних молекул, образуя две водородные связи О – – – Н–О. И каждая неподеленная пара электронов атома кислорода направлена к связям Н–О двух других соседних молекул воды, образуя еще две водородные связи О – – – Н–О. Таким образом, структура льда представляет собой тетраэдрическую ажурную

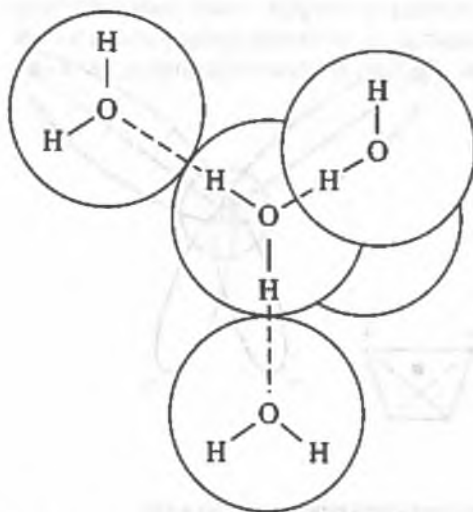


Рис. 1.4. Тетраэдрическая решетка льда

решетку. Расстояния между атомами кислорода в этой решетке больше размера единичной молекулы (приблизительно 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, в такой воде с температурой около 0 °С в основном сохраняется льдоподобная структура.

Ажурная решетка льда при его плавлении уплотняется за счет заполнения пустот молекулами воды, которые трансляционно (скачкообразно) перемещаются из прежнего положения равновесия в каркасе, вследствие этого плотность жидкой воды увеличивается. Эти взгляды хорошо объясняют аномальное свойство льда – его меньшую плотность по сравнению с жидкой водой. На структуру жидкой воды в настоящее время нет единой точки зрения [Эйзенберг, Кауцман, 1975]. 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. Вода в гидрогеохимических системах существует в трех агрегатных состояниях: жидком, твердом (лед), газообразном (водяной пар). Особое место в подземной гидросфере (при давлении в $n \cdot 100$ МПа) занимает вода в надкритическом состоянии (водный флюид). Строением молекулы воды и особенностями ее структуры объясняются аномальные свойства воды и ее уникальность как растворителя (табл. 1.1).

Растворенные в воде вещества изменяют ее структуру и свойства, заполняя пространство внутри кристаллической решетки воды. Так, электропроводность растворов обычно возрастает в десятки тысяч раз благодаря появлению в воде ионов. В соленой воде снижается температура ее замерзания: морская вода замерзает при температуре $-1,9$ °С, а близкий к насыщению раствор CaCl_2 – при -36 °С.

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

1.2. Формы подземной воды в недрах

В литературе широко используется классификация типов воды, предложенная применительно к почвенным и грунтовым водам, которая значительно уточнена и дополнена в работах [Дерягин, 1984; А.А.Роде, 1952; Злочевская, 1969, 1972, 1985, 1988 и др.]. В геохимической литературе в основном используются такие понятия о формах воды, как **свободные, поровые и связанные воды**, поэтому ниже приводится их характеристика.

1.2.1. Свободные воды

Это наиболее изученные формы подземных вод. Они занимают пустоты, трещины и поры в горных породах, передвигаются под влиянием силы тяжести и напорного градиента, передают гидростатическое давление. Различают воды зоны

Таблица 1.1

Свойства воды [Хори, 1975, с добавлениями]

Свойства жидкой воды, насыщенного пара		Изменение свойств с ростом температуры и давления вдоль двухфазной кривой жидкость-насыщенный пар	Сравнительная характеристика
Плотность			
воды, г/см ³	0,998	Плотность жидкой воды уменьшается, плотность насыщенного пара возрастает, достигая 0,322 г/см ³ в критической точке (374 °С и 22,1 МПа)	С увеличением солености до 300 г/кг плотность увеличивается до 1,2–1,3 г/см ³ в зависимости от состава водного раствора
насыщенного пара, г/дм ³ , при 20 °С	0,0173		
Теплоемкость при 0 °С, Дж · г ⁻¹ · град ⁻¹		Для жидкой воды проходит через минимум, для пара возрастает	Высокая по сравнению с другими веществами
воды	4,22		
пара	1,87		
Скрытая теплота плавления льда, кДж/г	0,3		
Скрытая теплота испарения воды при 100 °С, кДж/г	2,26	Убывает, стремясь к нулю в критической точке	
Коэффициент объемного расширения, град ⁻¹		Температура максимальной плотности для чистой воды 4 °С	Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солености
при 0 °С	-3,4 · 10 ⁻⁵		
при 10 °С	9 · 10 ⁻⁵		
Коэффициент поверхностного натяжения при 0 °С, Н/м	75,65 · 10 ⁻³	Убывает, стремясь к нулю в критической точке	Высокий по сравнению с другими жидкостями
Вязкость при 0 °С, мкПа · с	1,792	Уменьшается с температурой	С ростом солености возрастает
Диэлектрическая проницаемость при 25 °С	78,3	Уменьшается с температурой	Наиболее высокая для жидкостей
Электролитическая диссоциация при 25 °С, г-ион Н ⁺ и ОН ⁻ в кг воды	10 ⁻⁷	Для жидкой воды проходит через максимум	При сверхкритических параметрах убывает с температурой и возрастает с давлением
Электропроводность при 0 °С, Ом ⁻¹ м ⁻¹	0,68 · 10 ⁶	Возрастает с температурой	Резко возрастает при растворении неорганических веществ
Теплопроводность при 0 °С, МВт · м ⁻¹ · град ⁻¹	561	Уменьшается с температурой	Наиболее высокая для жидкостей
Растворяющая способность		Увеличивается для сильных электролитов (галит, сильвин), проходит через максимум для многих оксидов (кварц и др.), убывает для сульфатов, карбонатов	Вода обладает наиболее высокой растворяющей способностью к неорганическим веществам благодаря высокой диэлектрической проницаемости
Прозрачность			Относительно велика

азрации (капиллярные воды) и зоны насыщения (гравитационные воды). Характеристике и изучению свободных вод посвящены основные гидрогеологические исследования и публикации [Крюхин и др., 1988; Шварцев, 1996, 1998 и др.].

1.2.2. Поровые воды

Под поровыми водами (растворами) понимаются воды, насыщающие поры горных пород, тонкие капилляры, микротрещины, межзерновое пространство и удерживаемые в породах как самой замкнутой системой микрополостей, так и силами межмолекулярного сцепления.

Впервые вопрос об изучении состава поровых вод или “пленочных”, “волосных”, “капиллярных” растворов, содержащихся в тонких порах слабопроницаемых пород, и их роли в многочисленных геологических процессах был поставлен в 30-х годах прошлого века акад. В.И. Вернадским. Наиболее активно поровые воды стали изучаться с 40-х годов, когда П.А. Крюков разработал метод и сконструировал прибор для их отжатия с применением высокого давления (до 2000 МПа) [Крюков, 1981]. В процессе исследований выяснилось, что поровая вода состоит из свободной (гравитационной) воды, а также из связанной воды. При уплотнении слоя осадка происходит отжатие сначала гравитационной воды, затем рыхлосвязанной, а при больших давлениях ($3-5 \cdot 10^2$ МПа) и прочносвязанной воды. При этом было обнаружено явление неоднородности последовательно выделяемых фракций порового раствора, т.е. по мере увеличения давления на образец породы минерализация выделяемых частей раствора уменьшается.

Многочисленными исследованиями установлено три реально существующих типа взаимоотношений между поровыми и пластовыми водами [Поровые растворы..., 1968; Матвеева, 1973]:

1) поровые воды более концентрированы, чем пластовые, принимают активное участие в формировании солевого состава последних (наиболее типичный случай);

2) поровые воды менее минерализованы и обогащены микрокомпонентами, чем пластовые воды;

3) поровые воды идентичны пластовым водам, когда установилось равновесие в системе порода ↔ поровый раствор ↔ пластовые воды.

Характер таких взаимоотношений в различных геологических системах зависит от истории их геологического развития, литолого-минералогического состава пород и физико-химических условий. В качестве примера химического состава поровых вод приведем данные по Припятской впадине (табл. 1.2) [Матвеева, 1973]. Как следует из данных табл. 1.2, поровые воды до глубины 200 м имеют сравнительно низкую минерализацию и SO_4 -Na состав.

В более глубоких каменноугольных породах (глубина от 748 до 1204 м) поровые растворы имеют минерализацию от 110 до 166 г/л и Cl-Na состав. В надсолевых девонских отложениях поровые воды мергелей с примесью соли являются сверхконцентрированными рассолами (M от 363 до 427 г/л) Cl-Ca-Mg состава.

Эти данные свидетельствуют о наличии гидрогеохимической зональности поровых растворов – увеличении минерализации с глубиной. Аналогичная зональность для поровых вод в северо-западной части Припятской впадины установлена Н.П. Затенацкой (1974). Она же по результатам исследования поровых вод многих регионов (Западная Сибирь, Прикаспий, Белоруссия и др.) убедительно показала гидрогеохимическую взаимосвязь поровых вод водоупоров с подземными водами. Ею сделан вывод, что глинистые породы не представляют

Таблица 1.2

Химический состав поровых растворов меловых отложений Припятской впадины (в мг/л)

Место отбора	Порода	Глубина, м	P, кг/см ²	Анионы		
				SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
Давыдовская площадь, скв. 4	Глина	164	5000	3098	436	163
	алевролитовая					
	Известняк	171	3000	3472	446	1780
	Известняк	197	8000	12446	7848	3378
	Алевролит круп- нозернистый	204	8000	10393	528	4037
Октябрьская площадь, скв. 2	Алевролит	175-183	6000	8000	244	1190

собой абсолютные водоупоры, так как благодаря процессам диффузии, осмоса, гравитации они участвуют в водо- и солеобмене с контактирующими подземными водами, обеспечивая тем самым гидрогеохимическую взаимосвязь водоносных горизонтов, разделенных глинами. О диффузионном выщелачивании глинистых водоупорных пород свидетельствует понижение минерализации поровых вод по направлению к контактирующим с глинами водоносным горизонтам.

Исследованию поровых вод, их геологической роли, влиянию на формирование подземных вод, на свойства пород как разделяющих слоев (проницаемость, прочность, физико-механические и реологические свойства и др.) посвящено большое количество работ, например, публикации В.И. Осипова и др. (2001), В.Г. Попова и др. (1992), В.М. Гольдберга и Н.П. Скворцова (1986), материалы всесоюзной конференции "Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород" (1974) и научной конференции "Проблема поровых растворов в геологии" (1973) и многие другие.

Особое значение в познании геохимии поровых растворов имеют работы, выполненные в Томском политехническом институте под руководством П.А. Удодова (1981). В результате этих исследований в поровых водах обнаружены разнообразные автотрофные и гетеротрофные (сапрофитные) бактерии в количестве до 10⁸ клеток в 1 мл воды, среди них выделяются тионовые, сульфатредуцирующие, денитрифицирующие и др. Эти бактерии в процессе жизнедеятельности активно перерабатывают минеральное и органическое вещество пород и поровых вод, выполняя таким образом огромную геологическую работу [Кузнецов и др., 1962]. В результате биохимических процессов макро- и микрокомпонентный состав поровых растворов в значительной мере формируется в зависимости от экологических условий жизнеобитания микрофлоры.

1.2.3. Связанные воды

Взаимодействие твердых минеральных частиц с водой или водными растворами электролитов приводит к образованию на границе твердой и жидкой фаз поверхностного "граничного" (межфазного) слоя влаги, обладающего свойствами,

Катионы				Формула химического состава
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
1636	40	39	27	$M_{5,2} \frac{SO_4 85HCO_3 9Cl 6}{Na 93Mg 3Ca 2}$
2311	127	246	167	$M_{8,3} \frac{SO_4 56Cl 39}{Na 77Mg 11Ca 9}$
9848	715	244	297	$M_{30,8} \frac{SO_4 54HCO_3 27Cl 20}{Na 89Mg 5K 4Ca 3}$
6518	472	802	5	$M_{22,4} \frac{SO_4 65Cl 32HCO_3 3}{Na 84Ca 11K 4}$
3247	187	608	235	$M_{13,6} \frac{SO_4 81Cl 17HCO_3 2}{Na 73Ca 15Mg 10K 2}$

которые отличаются от свойств воды в "объеме". Этот слой занимает тем больший относительный объем в породе, чем выше дисперсность последней (удельная поверхность) и активнее взаимодействие ее частиц (гидрофильность поверхности) с водным раствором. Наиболее существенна роль этого слоя влаги для высокодисперсных глинистых пород, в которых она занимает преимущественную часть порового пространства, определяя специфику их свойств и протекание многих геолого-геохимических процессов. Слои поровой влаги, находящиеся под воздействием поверхностных сил твердых минеральных частиц породы, изменяющих их структуру и свойства по сравнению с водой в объеме, носят название *связанной воды*.

Связывание воды гидрофильной поверхностью происходит за счет уменьшения поверхностной энергии системы, что сопровождается выделением теплоты смачивания, изменением химического потенциала воды и частичной потерей подвижности ее молекул. Отмечается *энергетическая неоднородность связанной воды*, которая определяется количеством активных поверхностных центров, удаленностью молекул воды от поверхности, дисперсностью и особенностями пористого строения породы, видом и концентрацией взаимодействующего водного раствора, а также влиянием температуры и давления (рис. 1.5).

Активными центрами поверхности по отношению к молекулам воды являются координационно- и валентно-насыщенные атомы и ионы (Si, Al, O, OH и др.) кристаллической решетки минералов, слагающих глинистые породы, а также внеструктурные обменные ионы (преимущественно катионы), компенсирующие заряды поверхности. Силовое поле указанных функциональных групп в той или иной степени не сбалансировано за счет изоморфных замещений в решетке, наличия в ней различного рода нарушений, дислокаций, сколов, остаточных зарядов и т.д., что приводит преимущественно к физико-химическим адсорбционным явлениям, в том числе для молекул воды. Кроме того, в глинах, как полярных адсорбентах, имеет место *положительная физическая адсорбция* полярного растворителя – воды или "отрицательная" адсорбция ионов раствора (электролита), которая способствует понижению поверхностного натяжения

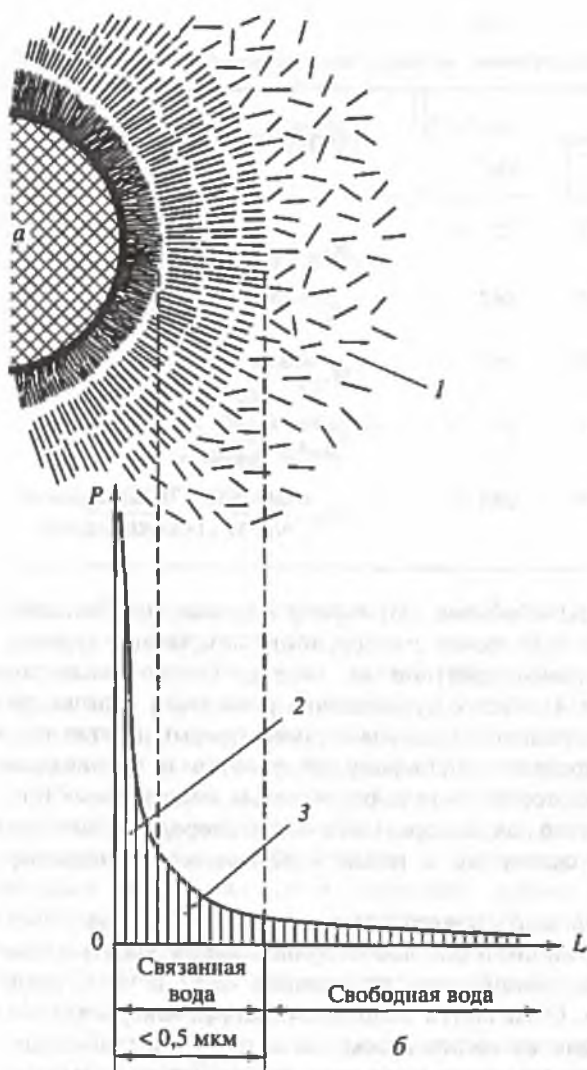


Рис. 1.5. Схема взаимодействия сил в системе твердая частица-вода, по Н.А. Цытовичу

a - схема расположения молекул воды в пределах диффузионного слоя твердой частицы; *b* - эюра изменения поверхностных сил P в зависимости от расстояния до минеральной частицы L ; 1-3 - вода: 1 - свободная, 2 - адсорбированная, 3 - поверхностных слоев

системы - уменьшается ее поверхностная свободная энергия. При этом проявляются последовательные этапы адсорбции влаги моно- и полимолекулярного типа.

Молекулярная адсорбция молекул воды происходит непосредственно на активных центрах поверхности за счет образования координационных, водородных, ионодипольных и других связей при относительном давлении водяного пара $P/P_S < 0,2-0,3$ (P - текущее давление, P_S - давление насыщенного пара). При этом формируются дискретные пленки воды (условный "монослой") вблизи указанных адсорбционных центров.

Полимолекулярная адсорбция обусловлена образованием (вокруг монослойно адсорбированных молекул)

полислоев воды, причем для каждого последующего слоя молекулы воды предыдущего являются своеобразными центрами адсорбции. Вблизи поверхности адсорбента молекулы воды в той или иной степени ориентированы по отношению к ней, а по мере удаления ориентированность их уменьшается за счет теплового движения и ослабления поля адсорбционных сил. При $P/P_S > 0,5$ молекулы воды образуют сплошной слой вокруг частиц различной толщины, и вплоть до $P/P_S \approx 0,9$ процесс адсорбции влаги в глинах преобладает.

Количество воды мономолекулярной адсорбции определяют по теоретическим формулам исходя из изотермы адсорбции (зависимости влажности глин от P/P_S), а содержание всей адсорбированной воды в породе оценивают по значению ее влажности при $P/P_S = 0,9$. Оно в значительной степени зависит от удельной поверхности породы (S_0), вида обменных внеструктурных ионов и температуры, увеличиваясь с ростом S_0 и отношения заряда ионов к их радиусу (величины поверхностного заряда иона σ_i) и уменьшаясь с ростом температуры. При постоян-

ных σ , и температуре гидрофильность поверхности глин (на 1 см²) не зависит от минерального состава [Злочевская, Королев, 1998].

При $P/P_S \geq 0,5-0,6$ в наиболее узких капиллярных порах (0,002–0,1 мкм) наряду с полимолекулярной адсорбцией возникают процессы капиллярной конденсации паров воды (“оживления”), которые становятся преобладающими при $P/P_S > 0,9$. Это явление связано с тем, что при слиянии адсорбционных слоев, например, на контактах частиц, образуются вогнутые мениски. Над вогнутой поверхностью упругость паров ниже, чем над плоской и насыщение их происходит при $P/P_S < 1$. Значение давления, соответствующего насыщению, тем меньше, чем значительнее кривизна мениска (тоньше капилляр) и ниже температура (формула Томсона–Кельвина). Таким образом, адсорбция воды в основном определяется свойствами и величиной адсорбирующей поверхности, а капиллярная конденсация – геометрией и структурой порового пространства породы.

При взаимодействии поверхности тонкодисперсных пород с жидкой водой (а не с ее парами) или с водными растворами процессы поглощения породами влаги несколько видоизменяются. В избытке жидкой воды увеличивается количество адсорбционных центров (из-за большей “растворимости” поверхности и диспергации микроагрегатов), происходит “поверхностная диссоциация” минералов – ионизация поверхности, растет их смачивающая способность. Эти явления приводят к дополнительной сорбции влаги: увеличению адсорбционного связывания воды, возникновению “поверхностно-осмотического” механизма ее поглощения и процессов капиллярного впитывания раствора.

Поверхностно-осмотический переток воды из контактирующего с породой водного раствора электролита в поровое пространство глин происходит за счет образования избыточной концентрации главным образом обменных внеструктурных ионов в поверхностном слое породы по отношению к более низкой (<0,1 н) концентрации ионов электролита в контактирующем с ней растворе. Наличие указанного градиента концентраций ионов связано с “поверхностной диссоциацией” ионогенных групп на поверхности минералов, способных адсорбировать воду (гидратироваться) и частично отходить от поверхности (“диссоциировать”) в приповерхностном слое. Этот процесс зависит как от гидратируемости ионов – величины их “поверхностного заряда” σ , ($Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ \gg Na^+ > K^+$), так и от силы взаимодействия этих ионов с поверхностью, пропорциональной σ , и обратно пропорциональной квадрату расстояния ионов от поверхности. Степень диссоциации поверхностных ионов изменяется в ряду: $Li^+ > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{3+}$. Следует отметить, что “отдиссоциированные” с поверхности ионы составляют основную часть обменного комплекса глин, который играет существенную роль в обменных реакциях породы с контактирующим с ней раствором электролита и обуславливает многие сорбционные процессы в породах, в том числе изменение химического состава поровых вод [Роде, 1952; Тарасевич, Овчаренко, 1975].

Механизм поглощения влаги за счет “поверхностного осмоса” подробно описан в работах [Маттсон, 1938; Роде, 1952; Злочевская, Дивисилова, 1972]. Толщина этого слоя воды колеблется от 0,002 до 0,01–0,1 мкм. Для набухающих разновидностей глин количество “осмотически поглощенной” воды можно приближенно оценить по влажности свободно набухшего образца, а давление набухания (“осмотическое” давление) – по минимальной нагрузке, предотвращающей набухание.

При повышенной концентрации взаимодействующего раствора (>1 н) “поверхностная” диссоциация глин подавлена и “осмотический” процесс перетока воды отсутствует – происходит заполнение пор и капилляров породы этим раствором.

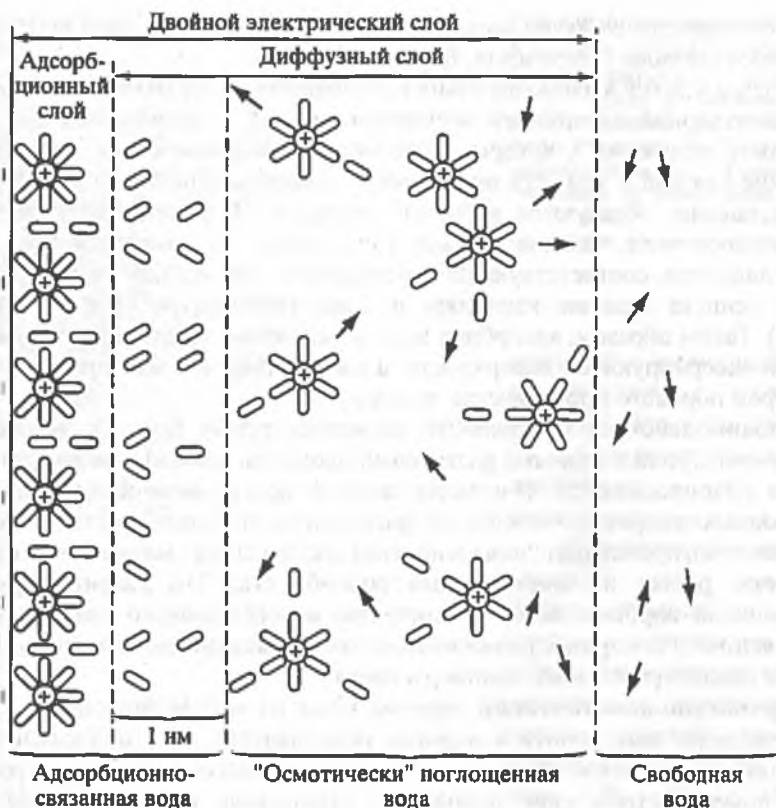


Рис. 1.6. Виды связанной воды, по [Злочевская, 1969]

В капиллярно-пористых системах в условиях неполной влагоемкости вся поглощенная сверх абсорбционной влага удерживается за счет *капиллярного давления* вогнутых менисков, образующихся на границе раздела трех фаз (твердой, жидкой и газообразной). Это относится и к удержанию в капиллярах глинистых пород "осмотически поглощенной" воды, что, видимо, наряду с тиксотропным структурообразованием в глинах, ограничивает поглощение ими этого типа влаги.

Капиллярное впитывание воды или порового раствора происходит за счет адсорбционного процесса смачивания породы и образования искривленных поверхностей жидкости (менисков) внутри капилляров. Под влиянием сил поверхностного натяжения под мениском создается дополнительное давление жидкости, называемое лапласовым или капиллярным, направленное как бы внутрь кривизны мениска и зависящее от поверхностного натяжения жидкости и от кривизны мениска: чем больше эти параметры, тем выше капиллярное давление. Наличие капиллярного давления в смачивающих стенке капилляра жидкостях обуславливает разнообразные *капиллярные явления*, в том числе капиллярную конденсацию, возникновение стягивающей силы внутри капилляра и между частицами, а также способность капиллярной влаги к передвижению против силы тяжести (капиллярное поднятие) и др. По формуле Жюрена можно оценить высоту поднятия жидкости по сквозным капиллярам известного радиуса или наименьший размер сообщающихся капилляров по измеренной высоте ее поднятия. Определено, что для лессовидных пород наименьший диаметр сообщающихся сквозных пор (капилляров) соответствует приблизительно 5–10 мкм [Роде, 1952].

Таким образом, формирование поверхностных пленок и слоев связанной воды в тонкодисперсных породах обусловлено тремя физико-химическими процессами: адсорбцией, "поверхностным осмосом" и капиллярным впитыванием, а удержание влаги – адсорбционными и капиллярными силами (рис. 1.6).

Вода, находящаяся в структуре дисперсных пород в порах с диаметром более 10^3 мкм, относится к свободной ("гравитационной") воде, поскольку ни поверхностные силы, ни особенности капиллярной структуры не оказывают влияния на ее строение и свойства.

На основе анализа существующих классификаций форм влаги, учитывая современную теорию взаимодействия влаги с поверхностью и механизм образования и удержания воды в капиллярно-пористых системах, энергетическую неоднородность связанной воды в глинистых породах можно качественно систематизировать следующим образом [Злочевская, 1985].

Классификация форм связанной воды в породах. I. Вода, связанная в кристаллической структуре минералов (химическая связь 84–840 кДж/моль; напряженность поверхностного силового поля, оцениваемая "всасывающим давлением" влаги, $P_b \geq 10^3$ МПа). Определяется с помощью термического анализа (удаляется при нагреве выше 200 °С). Существует в следующих формах: 1) конституционная (немолекулярная форма – OH); 2) кристаллизационная (в виде кристаллогидратов и аквакомплексов); 3) координационно-связанная атомами или ионами решетки.

II. Вода, адсорбционно-связанная с поверхностью минералов (физико-химическая и физическая связь 0,42–84 кДж/моль; $P_b = 1 \div 10^3$ МПа; толщина пленки $h_w = 0,001 \div 0,002$ мкм); определяется по изотерме адсорбции: 1) мономолекулярной адсорбции ($P_b = 10 \div 10^3$ МПа); 2) полимолекулярной адсорбции ($P_b = 1 \div 10^3$ МПа).

III. Вода переходного состояния (от связанной к свободной). Характеристики: энергия связи (теплота смачивания) близка к нулю, удерживание в порах осуществляется за счет физико-механического и энтропийного факторов ($P_b = 0,001 \div 1$ МПа); подразделяется на:

1) вода "осмотически поглощенная" ($P_b = 0,05 \div 1$ МПа) за счет "поверхностно-осмотических" сил, расположена в области двойного электрического слоя ионов (при концентрации взаимодействующего раствора электролита < 1 н); $h_w = 0,001 \div 0,01$ мкм, возможно, до 0,1 мкм; приближенно определяется по влажности набухшего образца;

2) вода капиллярно-поглощенная ($P_b = 0,001 \div 1$ МПа) за счет поверхностного смачивания и удерживаемая в капиллярных порах с диаметром $0,001 \div 10^3$ мкм с помощью сил поверхностного натяжения менисков;

а) капиллярно-конденсированная из водяных паров ($P_b = 0,1 \div 1$ МПа) в порах с диаметром $0,001 \div 0,1$ мкм;

б) капиллярно-осмотическая ($P_b = 0,05 \div 1$ МПа) в порах с диаметром $0,001 \div 0,1$ мкм при низкой концентрации ($< 0,1$ н) взаимодействующего раствора;

в) собственно капиллярная ($P_b = 0,001 \div 0,1$ МПа) в сквозных порах с диаметром $1 \div 100$ мкм, обладает способностью к капиллярному поднятию;

г) капиллярно-гравитационная ($P_b < 0,001$ МПа) в порах с диаметром 10^2 – 10^3 мкм; отжимается при незначительном давлении ($< 0,001$ МПа).

Следует отметить, что трудности в установлении строгой количественной классификации форм связанной влаги в глинистых породах обусловлены тем, что вода в них может находиться одновременно под воздействием сил разной природы, т.е. речь может идти лишь о преобладании этих сил в определенном интервале влажности.

Следует также учитывать наличие гистерезиса влажности при замачивании и высушивании пород, что влечет за собой существенное отличие по содержанию влаги в одних и тех же конечных условиях, но при различной предыстории формирования.

Структура и свойства связанной воды в глинах в значительной степени зависят от механизма ее образования (энергетический фактор) и расстояния от поверхности (толщина пленки или слоя).

Структурные исследования связанной воды в глинах, о которых можно судить по изменению *температуры плавления* замерзшей воды в них (по сравнению со свободной) показали, что под влиянием поля поверхностных сил наиболее изменена структура молекул адсорбционной влаги. Последняя в слое толщиной до 0,001–0,002 мкм при температуре от 0 до 10–12 °С находится в жидком состоянии, постепенно замерзая при температуре от –12 до –(80±100) °С. При этом молекулы воды “монослоя” не кристаллизуются в лед и при более низкой температуре. Большинство авторов считают, что изменение структуры ближайших к поверхности молекул воды определяется расположением и энергетическими особенностями поверхностных активных адсорбционных центров, которые как бы ориентируют, “упорядочивают” ее молекулы относительно поверхности и придают им анизотропную структуру. По мере удаления от поверхности под влиянием теплового движения структура молекул воды на расстояниях более 0,02 мкм приближается к свободной воде в объеме. Однако некоторые исследователи (Н.Ф. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич, Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев и др.) предполагают существование переходного, “разупорядоченного” по структуре (“подплавленного”) слоя влаги на расстояниях от поверхности 0,002–0,01 мкм, когда молекулы воды еще не могут образовать водородные связи, свойственные свободной воде, а эпитаксиальное (ориентирующее) воздействие поверхности на ее молекулы существенно ослаблено. Эта гипотеза еще не получила прямого экспериментального подтверждения.

Вода микрокапилляров ($d = 0,002-0,1$ мкм) в зависимости от их размеров имеет интервал замерзания $-(1\pm 10)$ °С, причем температура замерзания понижается с уменьшением их диаметра и ростом концентрации поверхностных ионов в малых объемах воды.

Подвижность молекул воды, характеризуемая их способностью к самодиффузии, однозначно связана с толщиной водной пленки вблизи поверхности [Квливидзе, Краснушкин, 1976]. Часть молекул, составляющих “монослой”, имеет подвижность на несколько порядков ниже, чем в свободной воде; при двух “монослоях” ($P/P_S \approx 0,5$) – в несколько раз меньше, а при толщине в 3–4 молекулярных водных слоя ($P/P_S = 0,90\div 0,98$) – мало отличается от подвижности молекул воды вблизи поверхности. Влияние поверхностных сил, хотя и в слабой степени, не распространяется на изменение подвижности молекул воды вплоть до толщины слоя 0,008–0,01 мкм.

Плотность связанной воды отличается от свободной. По данным многих авторов, плотность адсорбированной влаги превышает таковую для свободной воды и соответствует в среднем 1,2–1,5 г/см³ [Кульницкий, 1975]. Однако имеются сведения о более низких (0,85–0,98 г/см³) значениях ее плотности, что характерно для слоя воды толщиной меньше 0,01 мкм [Тарасевич, Овчаренко, 1975]. Разноречивость полученных данных обусловлена экспериментальными трудностями определения плотности воды при малой влажности глин и невозможностью учесть отдельные молекулы воды, адсорбированные в дискретном “монослое”, а также расположенные внутри кристаллической решетки минералов.

Вязкость связанной воды выше, чем свободной, причем ее изменения проявляются в кварцевых капиллярах уже при значениях их радиуса $r < 0,1$ мкм,

а при $r = 0,03$ мкм средняя вязкость воды повышается уже в 1,5 раза [Дерягин, Чураев, 1984]. Дальнейшее уменьшение радиуса приводит к увеличению вязкости в 5–8 раз и более. Для глинистых пород прямые измерения вязкости связанной воды провести пока не удается, хотя такие попытки предпринимались, например, при помощи температурных зависимостей изменения вязкости различно увлажненных пород, по наблюдению за скоростью диффузии и испарения воды из них и др. Наблюдениями за фильтрацией воды через глины установлено [Дерягин, Чураев, 1984], что резкое возрастание вязкости фильтрующейся воды проявляется при толщине ее слоя $\leq 0,15$ мкм.

Теплоемкость связанной воды характеризуется подвижностью ее молекул и, по данным некоторых исследователей, соответствует в среднем $\sim 0,7$ кал/г $^{-1}$ · град $^{-1}$. В целом результаты определения теплоемкости связанной воды весьма противоречивы.

Диэлектрическая проницаемость связанной воды уменьшается от 80 до 8–2 в области адсорбционной влаги, а при толщине пленки 0,005–0,008 мкм она составляет 23–25 [Дерягин, Чураев, 1984].

Степень диссоциации воды в глинах с низкой влажностью на расстоянии одного-двух молекулярных слоев от поверхности существенно повышена (до 1000 раз) по сравнению с таковой для объемной воды [Злочевская, Королев, 1988]. Диссоциация воды в поле поверхностных сил обусловлена воздействием электрического поля поверхностных ионов адсорбента, напряженность которого может составлять до 10^6 В/см.

Растворяющая способность связанной воды по отношению к солям ниже, чем свободной, и уменьшается тем значительнее, чем ближе к поверхности находятся молекулы воды. При $P/P_S = 0,5$ биомолекулярный “слой” адсорбционно-связанной, “гигроскопической” (W_r) влаги глин вообще не растворяет соли, образуя в контакте с концентрированным (≥ 1 н) раствором электролита так называемый “нерастворяющий объем чистой воды”, не содержащий ионов электролита. При низких концентрациях раствора этот слой, по-видимому, увеличивается до 3–4-молекулярного (при $P/P_S = 0,9 \div 0,98$), а в Na-глинах – до 10–20-молекулярного [Роде, 1952]. Наличие “нерастворяющего объема” влаги в глинах обычно связывают с гидратацией ею активных центров поверхности, в том числе обменных ионов (в адсорбционной области), а также с присутствием “осмотически поглощенной” воды, обедненной ионами электролита (согласно теории мембранного равновесия, по Доннану). Эти воззрения подтверждаются опытами по отжиму порового раствора из водонасыщенных глин [Крюков, 1981], показавшими постепенное уменьшение концентрации отжимаемого раствора при давлении больше 0,2–2,0 МПа, вплоть до полного отсутствия ионов электролита в адсорбированной воде.

Однако балансовый подсчет содержания искусственно введенных солей в поровый раствор глин, изначально полностью отмытых от солей, показал, что при отжиме раствора удаляется лишь часть солей. Остальное их количество остается в порах образцов: с уменьшением влажности последних они, видимо, выпадают в “осадок” при пересыщении раствора в области “нерастворяющего объема” влаги. Этот “осадок” и переходит в раствор при определении засоленности образцов по методу волновой вытяжки, т.е. при значительном искусственном разведении порового раствора. Как известно, степень минерализации породы по отжиму порового раствора всегда ниже, чем определенная по “водной вытяжке”. Этот экспериментальный факт можно объяснить снижением растворимости электролитов при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя, что приводит к уменьшению степени электролитической диссоциации растворенных веществ [Рыженко, 1981] и сдвигу равновесия в сторону твердого вещества (см. главу 2).

Однако *электропроводность* связанной воды в глинах в условиях низкой концентрации контактирующего раствора (<1 н) повышена (в десятки и даже сотни раз) относительно раствора электролитов, что объясняется так называемой поверхностной проводимостью глин, создаваемой избыточной концентрацией "отдиссоциированных" поверхностных ионов (обменных катионов), которые образуют двойной электрический слой (ДЭС) в порах глин [Злочевская, 1969; Злочевская, Королев, 1988]. По мере уплотнения породы значения поверхностной проводимости возрастают по экспоненциальному закону (как и концентрация противоионов ДЭС). В области малой влажности глин аномально высокие значения поверхностной проводимости, возможно, связаны с диссоциацией молекул воды (H^+ , OH^-), ионы которой вносят вклад в электропроводность системы. Вероятная "протонизация" поверхностного слоя (при этом некоторое понижение значений рН с уплотнением глин) должна способствовать росту растворяющих свойств малого количества связанной воды у значительно уплотненных глин при толщине слоя влаги $<0,01$ мкм) в условиях перехода влаги в свободную. Такой процесс возможен и, видимо, осуществляется в толще глинистых пород на определенных стадиях катагенеза, когда имеет место повышение температуры в породе выше $60^\circ C$ и давлении выше $5,0$ МПа. Тогда, возможно, происходит преобразование химического состава глинистых пород за счет "агрессивных", "кислотных" свойств связанной воды.

Таким образом, специфика формирования связанной воды, обусловленная поверхностными явлениями на границе тонкодисперсных глинистых пород и взаимодействующих с ними водных растворов различной минерализации, определяет гидрогеохимические особенности ее свойств и протекания гидрогеохимических процессов.

Особые свойства и структурирование "граничного слоя" влаги толщиной до $0,01$ мкм существенно влияют на массоперенос подвижных компонентов в глинистых породах, уменьшая скорость и величину диффузионных и конвективных потоков, а наличие адсорбционных явлений, ионообменных реакций, "диссоциации" поверхностных ионогенных групп предопределяет геохимические особенности формирования состава поровых и пластовых вод, обуславливая иную растворимость солей и неоднородность их распределения внутри пор, специфику процессов засоления и выщелачивания тонкодисперсных пород.

Заканчивая на этом характеристику связанных вод глинистых пород, данную Р.И. Злочевской, подчеркнем их огромное значение, так как объем этих вод в осадочной оболочке Земли во много раз превышает объем гравитационных подземных вод. Поэтому знание состояния и свойств связанной воды абсолютно необходимо при изучении геохимии подземных вод.

1.2.4. Воды в надкритическом состоянии

Эти воды залегают на больших глубинах ($5-10$ км), существуют при температуре выше критической точки воды ($374^\circ C$, $22,5$ МПа) или водных растворов ($400^\circ C$ и более) и при большом давлении ($n \cdot 100$ МПа). У такой воды усиливается электролитическая ($H_2O = H^+ + OH^-$) и термическая ($2H_2O = 2H_{2(r)} + O_{2(r)}$) диссоциация, ее вязкость уменьшается, поверхностное натяжение исчезает, уменьшается рН "чистой" воды (нейтральная среда кислотно-основных свойств водных растворов), увеличивается электропроводность, и вода приобретает свойства активного растворителя и химического реагента (см. главу 2).

Глубинная вода в надкритическом состоянии получила название флюида и представляет собой газовой-жидкий раствор. Существует концепция (гипотеза)

глобального флюидного дыхания мантии в виде автономного потока летучих, поставляющего в земную кору водно-углекислый флюид [Летников, 1995]. О потоке сквозьмагматических флюидов писал Д.С. Коржинский (1969). Флюиды образуются при кристаллизации магм, при термо- и динамометаморфизме. Это могут быть минерализованные, богатые металлами растворы, участвующие в гидротермальном рудообразовании. Химический состав и агрегатное состояние глубинных флюидов изучаются специалистами по гидротермальному минералообразованию [Смирнов, 1982; Старостин, Игнатов, 1997]. Прямым методом их познания является исследование газово-жидких включений в минералах гидротермального генезиса [Реддер, 1987]. Следует заметить, что в гидрогеологии водам в надкритическом состоянии уделяется очень мало внимания, обычно ограничиваются изучением термальных вод (см. главу 12).

1.3. 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 более 85 химических элементов таблицы Менделеева, характеризующих общий химический тип воды, ее свойства и имеющих то или иное научное и практическое значение (рис. 1.7).

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

Рис. 1.7. Химические элементы подземных вод

1 – нормируемые в питьевых водах; 2 – биологически активные в минеральных лечебно-столовых и лечебных питьевых водах; 3 – добываемые из подземных вод в промышленных масштабах; 4 – перспективные для добычи из подземных вод; 5 – используемые при поиске месторождений полезных ископаемых; 6 – исследуемые в подземных водах

В соответствии со стандартом природные воды по величине минерализации (г/кг) делят на следующие группы: пресные (до 1), солоноватые (от 1 до 25), соленые (от 25 до 50) и рассолы (выше 50)¹. В свою очередь рассолы, по И.К. Зайцеву (1986), делятся на: весьма слабые (менее 70), слабые (70–140), крепкие (140–270), весьма крепкие (270–350) и сверхкрепкие (более 350).

1.3.1. Неорганические (минеральные) вещества

Состав растворенных в подземных водах природных соединений определяется прежде всего составом литосферы и распространенностью отдельных составляющих ее элементов (рис. 1.8). 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 M (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. 1.9, 1.10). Наиболее минерализованными (M до 760 г/л) являются сверхкрепкие хлоридные кальциевые рассолы, а наименее ($M < 10$ 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 количества, 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 воде в соответствии с САНПИНОм и ГОСТом “Вода питьевая”, так как от них зависят токсикологические и органолептические показатели воды. Причем в эти нормативные документы включены далеко 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 них 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 дости-

¹ В практике для разделения соленых вод и рассолов применяется также величина 35 г/кг.

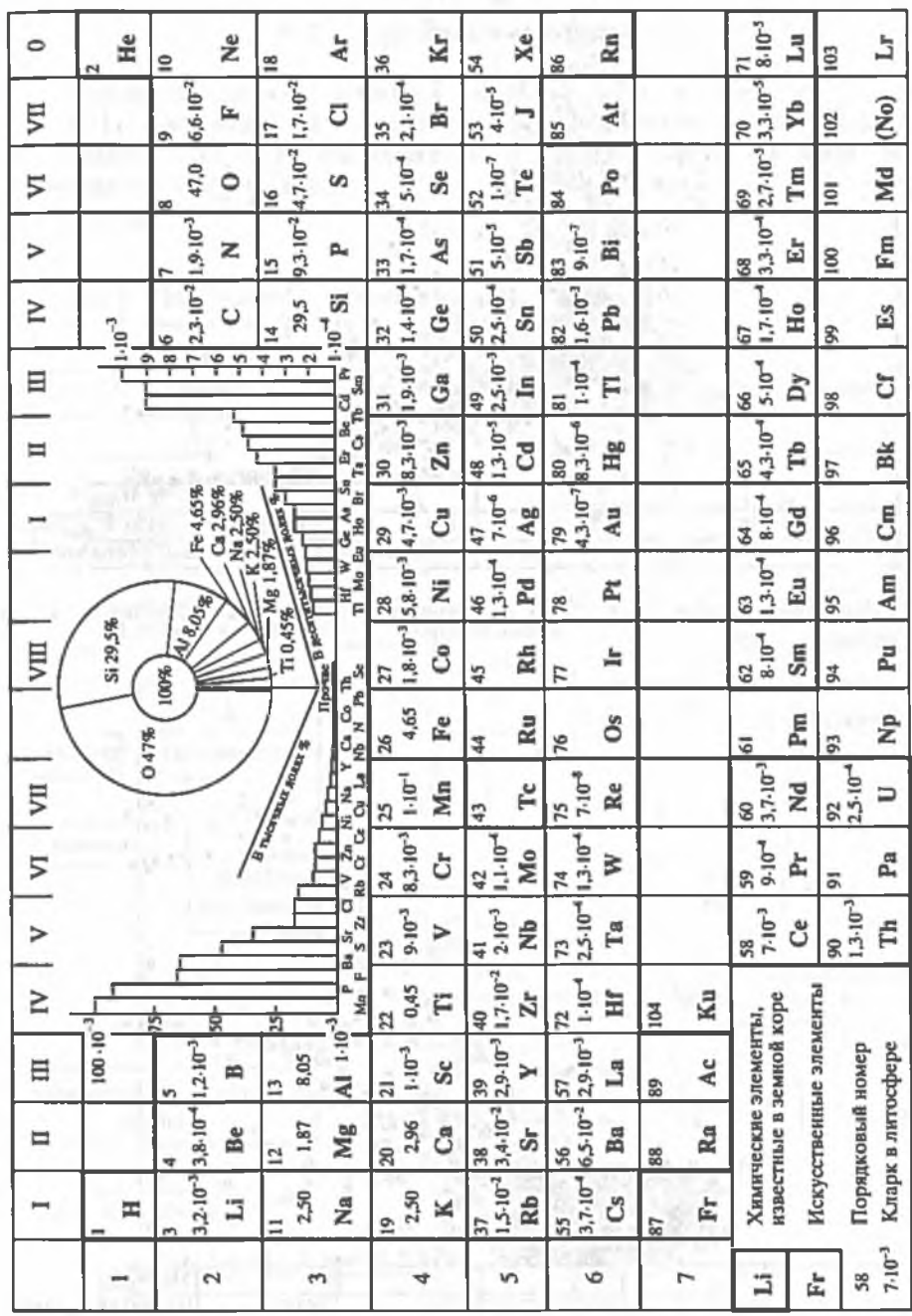


Рис. 1.8. Кларки твердой земной коры, по [Виноградов, 1962; Ярошевский, 2006]

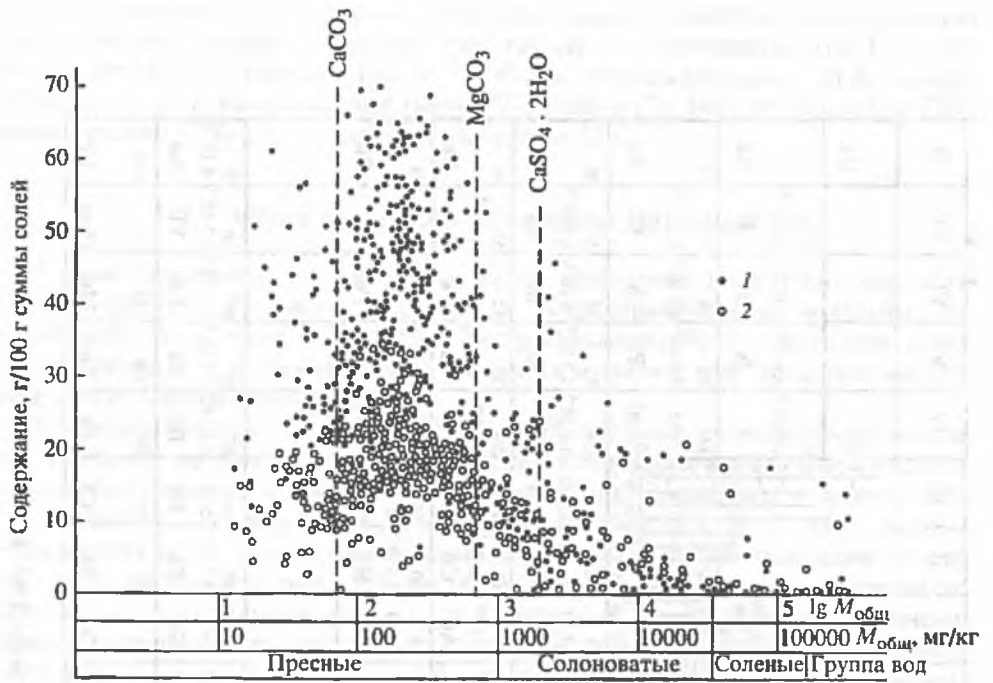


Рис. 1.9. Роль ионов Ca_3^{2+} (1) и Ca^{2+} (2) в формировании химического состава подземных вод, по [Валяшко, 1962а]

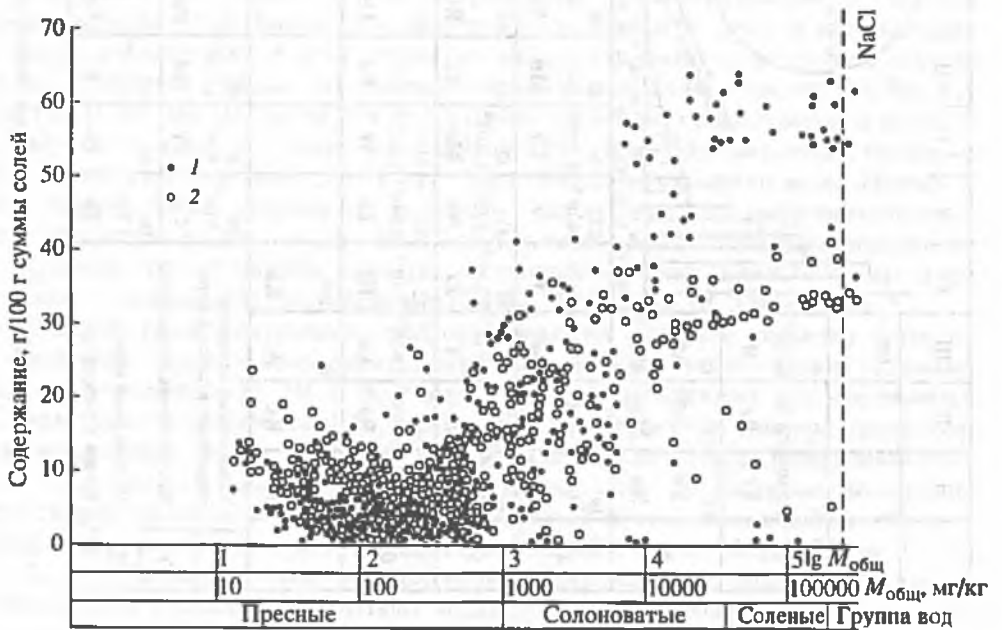


Рис. 1.10. Роль ионов Cl^- (1) и Na^+ (2) в формировании химического состава подземных вод, по [Валяшко, 1962а]

гать 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, а в щелочных водах Al до 1, F до 15, Si до 13.

1.3.2. Органические вещества

В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений (рис. 1.11). 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.

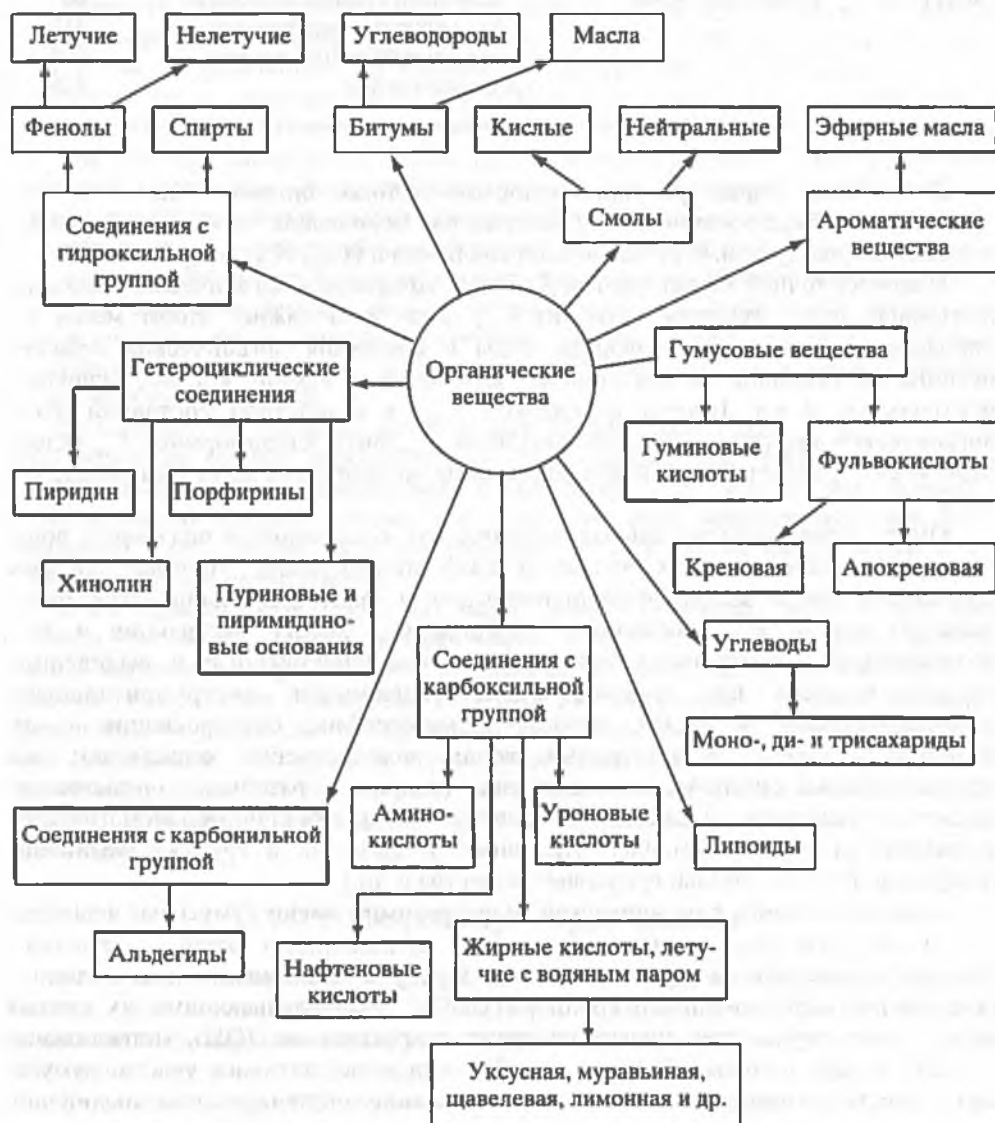


Рис. 1.11. Состав органических веществ, растворенных в подземных водах

Таблица 1.3

Среднее содержание $C_{орг}$ (общ) в различных подземных водах [Швец, 1973]

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

Важнейшие характеристики водорастворенных органических веществ — 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 $C_{орг}$ в 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. 1.3.

Определение индивидуальных органических соединений в подземных водах часто затруднено из-за их низких (следы) 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 — гуминовые кислоты и фульвокислоты. Наряду с типичными для органических кислот карбоксильными группами $COOH$, обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат гидроксильные (OH), метоксильные ($O-CH_3$) и карбонильные (CO) группы. Это определяет активное участие гумусовых веществ в комплексообразовании. 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 ($N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1}$
Спирты	$n \cdot 10^{-3} - n$
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, физико-химических и других условий [Швец, 1973]. Среднее содержание $C_{орг}$ в различных типах подземных вод приведено в табл. 1.3, из которой видно, что максимальное содержание органического вещества характерно для вод нефтегазовых месторождений, 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 (см. главу 3). 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.

1.3.3. Микрофлора подземных вод

Все микроорганизмы подразделяются на микроскопические одно- и многоклеточные животные (простейшие) и растения (водоросли, бактерии, дрожжи и плесени). Размеры их варьируют 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. Энергию для развития бактерии получают 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, углекислоту 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 углерод, необходимый для построения углеродных клеток, они берут из CO_2 , а источником водорода для них являются 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 служат 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 pH от 6 до 7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильноокислых, и в сильнощелочных средах ($1 > \text{pH} > 10$).

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 десульфурierende, тионовокислые и метанокисляющие 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), развитие 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 $\text{C}_{\text{орг}}$ 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 кото-

ром возможен их рост, равен 37 °С, а оптимальная температура составляет 50–60 °С. Верхний предел температуры, при котором еще может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, равен не более 100 °С, а нижний — 3 °С.

Давление способствует развитию некоторых бактерий. Так, опытами установлено, что развитие *Vibrio desulfuricans* активизируется при температуре 30 °С 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 легкоусвояемые 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. Подчеркнем, что многие развивающиеся в подземных водах бактерии безвредны для здоровья человека и даже участвуют в бактериальной очистке вод от загрязнения.

1.3.4. Газы

В.И. Вернадский писал, что газы и воды находятся в постоянном обмене: природная вода ↔ природные газы. Различают сорбированные, растворенные и свободные газы. Между свободными и растворенными газами существует динамическое равновесие, которое нарушается при изменении температуры 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. 1.12). 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 температуре²; 4) радиоактивные и продукты ядерных реакций (He, Rn).

Концентрация газов в подземных водах (газонасыщенность) – это количество (приведено к 0 °С и нормальному давлению) газа, растворенного в одном объеме воды. Газонасыщенность выражается: а) в весовых единицах – число граммов или миллиграммов газа, растворенного в 1 л воды (г/л, мг/л); б) в объемных единицах – число миллилитров газа в 1 л воды (мл/л, см³/л) или число кубометров газа на кубометр воды (м³/м³). Для пересчета миллилитров газа в миллиграммы нужно объем газа (приведенный к нормальным условиям) в миллилитрах умножить на коэффициент, равный относительной молекулярной массе газа, разделенной на 22,414.

² HCl и HF в условиях земной коры существуют в газообразном состоянии только в вулканических экструзиях.

	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. 1.12. Элементы, которые могут находиться в подземных водах в газовом состоянии (заштрихованы)

Давление насыщения (или упругость) газа – это давление, которое удерживает газ в водорастворенном состоянии. В СИ выражается в мегапаскалях (1 атм = 0,10132 МПа).

Коэффициент растворимости газа (бунзеновский коэффициент) – это количество (приведено к 0 °С и нормальному давлению) газа, 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_r/P_w). При давлении газа более гидростатического давления ($P_r/P_w > 1$) газ выделяется в свободную фазу.

Растворимость газов в подземных водах. По закону Генри 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: $P_r = \chi V$ (где χ – бунзеновский коэффициент).

Как видно из данных, приведенных в табл. 1.4, при повышении температуры растворимость газов уменьшается. Однако при дальнейшем повышении температуры она растет (рис. 1.13). Зависимость растворимости газов от температуры и давления показана в табл. 1.5. С ростом минерализации подземных вод растворимость газов уменьшается (рис. 1.14 и 1.15).

Содержание водорастворенных 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

Таблица 1.4

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

Газ	Температура, °C					
	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. Над чертой приведена растворимость газа в 1 л воды в мл, под чертой – растворимость газа в 1 л воды в мг; объем газа приведен к 0 °C и нормальному давлению (при парциальном давлении газа, равном нормальному).

изученных и геохимически важных газов следующие: O₂ 20 мг/л, H₂S более 37 г/л, CO₂ 40 г/л, CH₄ + ТУ 13 000 см³/л (10 г/л), N₂ 1200 мл/л (1,5 г/л), H₂ 1500 мл/л (135 мг/л), He 11 мл/л (2 мг/л).

Наиболее химически активными в подземных водах являются кислород, углекислота, сероводород, водород. Содержание растворенного кислорода в

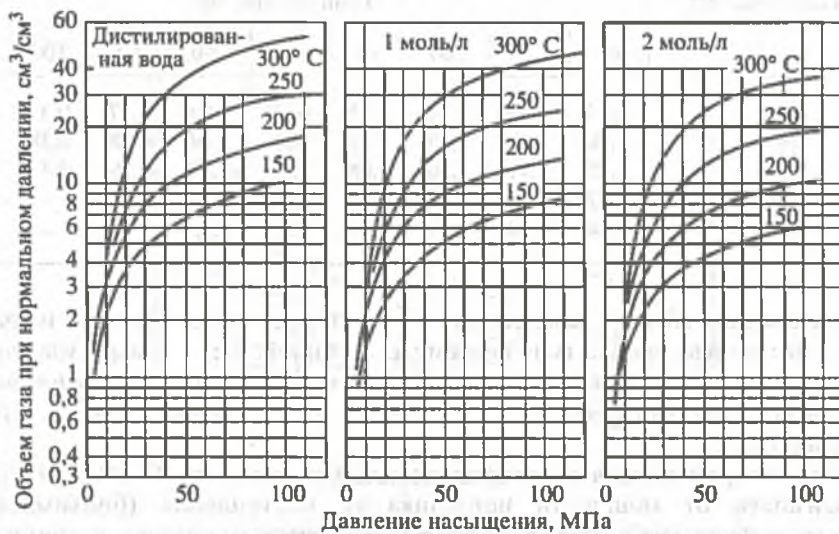


Рис. 1.13. Растворимость метана в подземных водах при различных минерализации, температуре и давлении насыщения

Таблица 1.5

Растворимость газов в воде (в мл/л) при высоком давлении
в зависимости от температуры по [Соколову 1971, Намиот 1991]

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	3,650	3,125	3,171	7,20	5,90	6,57	6,16	6,84	
100	7,15	6,12	6,26	-	-	15,20	14,40	15,77	

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	-	-	-	-	-	

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	-	-	-

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

Количество *растворенной* в подземных водах *углекислоты* $CO_2(св)$ 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 миллиграммов на литр

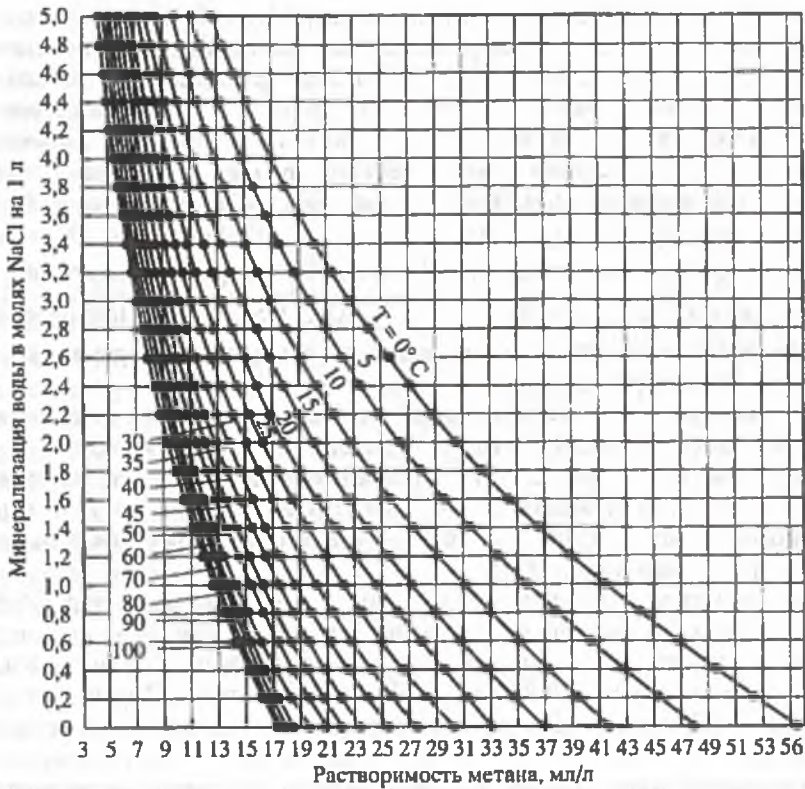


Рис. 1.14. Растворимость метана в водах различной минерализации при температуре от 0 до 90 °С и давлении 0,1 МПа

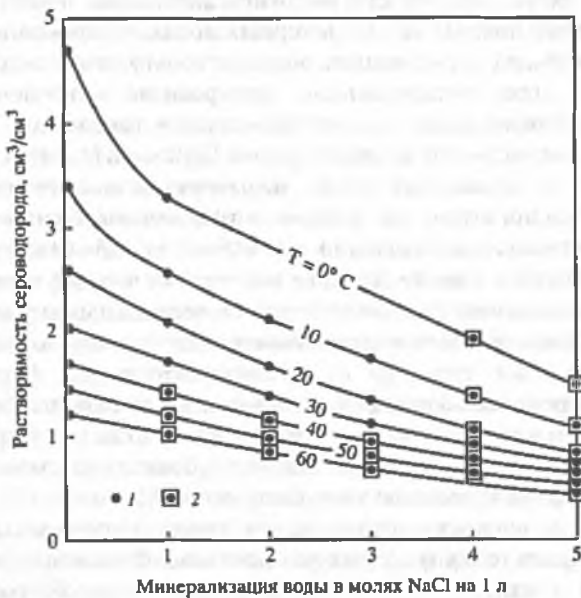


Рис. 1.15. Растворимость сероводорода в водах с различной минерализацией при температуре от 0 до 60 °С и давлении 0,1 МПа
1, 2 - расчетные и опытные данные соответственно

до нескольких десятков миллиграммов на литр. В глубоких пластовых и трещинно-жильных водах содержание углекислоты может достигать десятков граммов на литр. Максимальное достоверное содержание растворенной углекислоты в подземных водах составляет 40 г/л, оно зафиксировано в углекислых водах района Кавказских минеральных вод (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 высокое содержание H_2S известно 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 [Зорькин и др., 1984].

Растворимость метана в воде при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С мала, поэтому его высокое содержание характерно только для высоконапорных подземных термальных вод глубоких горизонтов земной коры. Максимальное содержание метана и ТУ составляет $>10\,000 \text{ см}^3/\text{л}$. В подземных водах Терско-Сунженского антиклинория (Восточное Предкавказье) содержание метана и ТУ достигает $12\,858 \text{ см}^3/\text{л}$.

Растворенный азот широко распространен в пластовых подземных водах нефтегазоносных провинций и трещинно-жильных термальных водах в зонах 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 высокая концентрация азота обнаружена в подземных водах глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций; где максимальное содержание составляет $>1000 \text{ мл/л}$ ($>1,25 \text{ г/л}$). В подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья на глубине 3200 м обнаружен азот в концентрации 1210 мл/л (1,5 г/л). Преобладающие содержания азота в подземных водах нефтегазоносных структур составляют десятки и сотни миллилитров на литр, а в трещинно-жильных термальных водах в зонах тектонической активизации – 10–15 мл/л (12,5–19 мг/л).

В последнее время в газовом составе подземных вод все чаще обнаруживают *водород*. Его высокие концентрации известны в термальных и углекислых водах в зонах альпийской складчатости и современного магматизма, а также в подземных водах нефтегазоносных структур и районов галогенных формаций. Обычно содержание растворенного водорода в подземных водах нефтегазоносных структур составляет единицы, десятки, реже сотни миллилитров на литр; в уникальных случаях – более 1000 мл/л (90 мг/л). Так, в глубоких подземных водах юрских водоносных горизонтов в Предкавказье обнаружено 1513 мл/л (135 мг/л) H_2 .

И, наконец, в отдельных геохимических типах подземных вод обнаружены высокие концентрации гелия и других редких газов. Фоновое содержание гелия в подземных водах составляет $n \cdot 10^{-5} \text{ мл/л}$ ($n \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$). В трещинно-жильных подземных водах в зонах тектонической активизации содержание гелия может достигать $n \cdot 10^{-2} \text{ мл/л}$ ($n \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}$), но в последнее время обнаружены его вы-

сокие 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 (~2 мг/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 $\text{CH}_4 + \text{ТУ}, \text{H}_2\text{S}, \text{N}_2$, реже CO_2 . В этом парагенезисе обычно преобладает CH_4 (> 50%). Для подземных вод активных в тектоно-магматическом отношении районов Альпийского пояса характерен парагенезис $\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CH}_4$, обычно при значительном преобладании CO_2 (> 90%). Для подземных трещинно-жильных вод зон тектонической активизации наиболее типичен парагенезис $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{He}$ (и другие благородные газы), CH_4 , но при значительном преобладании N_2 (> 90%). Разнообразные парагенезисы газов формируются в подземных водах районов активного современного магматизма. Для таких вод характерны парагенезисы $\text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2, \text{CO}_2, \text{HCl}, \text{HF}$ и др. В последнее время в районах современного магматизма зон рифтогенеза (Исландия) установлен парагенезис $\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$, при этом содержание H_2 в газовом составе, по данным [Кононов, 1983], достигает 60% и более. При бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубине от 5 до 12 км обнаружено присутствие водорода, гелия и углекислоты.

1.3.5. Изотопный состав

Изотопы – разновидности одного и того же химического элемента, различающиеся массой атомов. Ядра атомов изотопов отличаются 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. 1.16). В геологии возникло самостоятельное научное направление – *изотопная геология*, где наибольшее значение придается изучению изотопов свинца, углерода, кремния, серы, кислорода, водорода, лития, гелия, азота, бора, радия, урана, тория и др.

Содержание изотопов в природных объектах варьирует, 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 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 (H и O), 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.

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

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
1							1 H 1,00797	2 He 4,0026					
2	3 Li 6,939	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183					
3	11 Na 22,9898	12 Mg 24,312	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948					
4	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	Триады → переходных элементов	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71		
	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 60,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80					
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc (99)	Триады → переходных элементов	44 Ru 101,107	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4		
	47 Ag 107,87	48 Cd 112,4	49 In 114,83	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,30					
6	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	Триады → переходных элементов	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09		
	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (211)	85 At (210)	86 Rn (222)					
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Ku (261)	105 Ns								
ЛАНТАНОИДЫ													
58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm (147)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,25	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
АКТИНОИДЫ													
90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (256)	103 Lr (257)

Рис. 1.16. Изотопы элементов, изучаемые в гидрогеохимии (радиоактивные обведены жирной линией, стабильные – заштрихованы)

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 , ^{33}S , ^{34}S , ^3He , ^{36}Ar и др.). 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. Основными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов H и O, являются испарение и конденсация. При испарении наиболее летучие легкие изотопы протия (^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.

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

Отношение легкого изотопа кислорода к тяжелому ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) в природных водах изменяется в меньших пределах и составляет для водяного пара 496, для пресных вод 498, для морских вод 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}S : ^{33}S : ^{34}S : ^{36}S = 95 : 0,76 : 4,22 : 0,014.

Содержание стабильных изотопов D и ^{18}O обычно выражают в δ (относительных единицах стандарта), это определяется 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 ($R_{\text{D}_{\text{SMOW}}}$) равен 0,0158‰, а для ^{18}O ($R_{^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}}$) – 0,1933‰. Относительные содержания D и ^{18}O (δD и $\delta^{18}\text{O}$), выраженные в промилле, находят из выражения:

$$\delta = \frac{R_{\text{об}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \cdot 10^3, \text{‰}, \quad (1.1)$$

где $R_{\text{обр}}$ и R_{SMOW} – изотопные отношения (D/H и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) в исследуемом образце и стандарте SMOW соответственно. 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 следующих пределах: $> 400\text{‰}$ для δD и 40‰ для $\delta^{18}\text{O}$, т.е. почти в 200 раз превышают погрешность измерений. Для подземных вод представлены в табл. 1.6. Данные по δD и $\delta^{18}\text{O}$ обычно наносятся на соответствующие графики (рис. 1.17, 1.18). Для метеорных и поверхностных вод мира (за исключением областей с аридным климатом) Х. Крэйгом получена корреляционная зависимость, описываемая уравнением прямой линии:

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}. \quad (1.2)$$

Эта линия получила широкое распространение в практике изотопных исследований под названием линии Крэйга. Сравнение нанесенных на графики фактических данных 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 по снижению коэффициента в уравнении прямой линии от 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 близки к линии Крэйга.

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

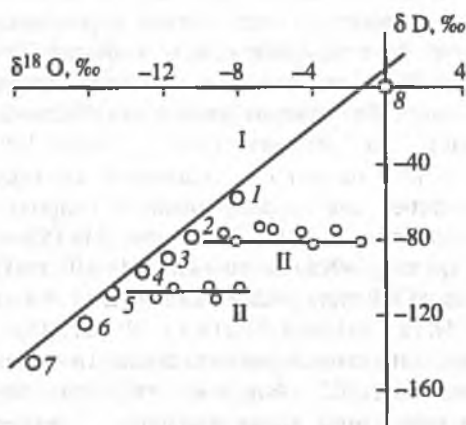


Рис. 1.17. Средний изотопный состав атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена, по В.А. Полякову

Регионы: 1 – Рионская низменность; 2 – Южная Камчатка; 3 – Московская область; 4 – Южная Карелия; 5 – Большой Кавказ (ледники); 6 – п-ов Таймыр; 7 – Центральная Якутия; 8 – океаническая вода; I – линия метеорных вод, II – линии термальных вод

Таблица 1.6

Распределение дейтерия и кислорода-18 в подземных водах территории бывшего СССР [Ферронский, Поляков, 2009]

Район исследования	$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$	Источник
Прибалтийский	-119 до -48	-18,8 до -6,3	Пельмегов и др., 1978
Припятский прогиб	-95 до +2	-12,7 до +4	Ткачукидр., 1975
Украинские Карпаты	-108 до -7	-13,1 до +3	Бабинец и др., 1971; Ветштейн и др., 1972; Поляков и др., 1974
Прикарпатские минеральные воды "Нафтуся" и "Шкло"	-102 до -6		Ветштейн и др., 1973
Днепроовско-Донецкий	-55 до +11	-7,2 до +0,3	Ветштейн и др., 1973
Прикаспийская впадина северо-западный борт	-107 до -33	-10,1 до -2,4	Алексеев и др., 1975
Предкавказье	-67 до -15	-12 до +5,8	Тарасов, 1978
Азово-Кубанский	-120 до -28	-17,7 до +7	Соколовский и др., 2007
Кавказские минеральные воды	-118 до -42	-12,7 до +1,1	Селецкий и др., 1973
Сочи-Адлерский	-73 до -35	-9,8 до -0,5	Горбушина и др., 1972, 1974
Средне-Каспийский	-125 до -17	-12,4 до -2,2	Селецкий и др., 1973
Западно-Туркменский	-79 до -4	-13,4 до +4,4	Селецкий и др., 1973; Алексеев и др., 1975
Ясханская линза пресных вод	-89,2 до -54,4	-12,4 до -2,5	Селецкий и др., 1973
Грязевые вулканы Западной Туркмении	-57 до -31	-	Селецкий и др., 1973
Северный Кавказ	-115 до -28	-14,2 до +5	Алексеев и др., 1975
Московский	-114 до -22	-14,5 до -5	Соколовский и др., 1999
Ферганский	-106 до -78	-10,9 до -1,7	Селецкий и др., 1973
Амударьинский	-102 до -20	-12,3 до -6,1	Алексеев и др., 1974, 1975
Сибирская платформа	-180 до -23	-21,5 до 0,0	Пиннер и др., 1973, 1974, 1975

можно различать подземные воды растворения солей и метаморфизованные морские воды (первые содержат D и ^{18}O меньше, чем вторые). Соленые 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 $^{18}O/D$, что обусловлено кислородным изотопным обменом с породой (кислородный сдвиг при высоких температурах).

Радиоактивные изотопы космогенного происхождения, представляющие интерес для гидрогеохимии и гидрохронологии (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) –

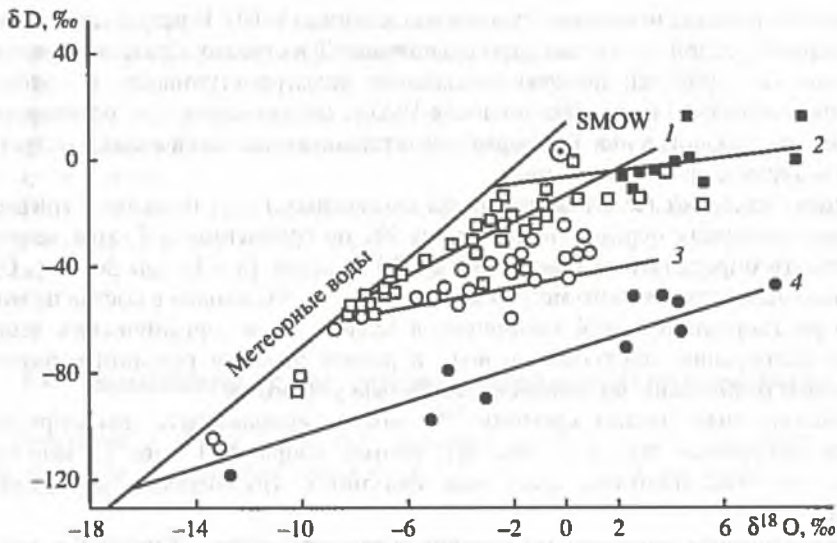


Рис. 1.18. Соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18 в глубоких подземных водах, по [Ферронский, Поляков, 1983]

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

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 шавелевая кислота:

$$\delta^{14}\text{C} = \frac{A_{\text{пр}} - A_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}} \cdot 100\% \quad (1000\text{‰}), \quad (1.3)$$

где $A_{\text{пр}}$ – радиоактивность пробы; $A_{\text{ст}}$ – радиоактивность стандарта.

Основная часть космогенных изотопов (~70%) 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 аэрозольей.

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:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.4)$$

где A – наблюдаемая активность; A_0 – активность в момент поступления воды в водоносный горизонт; λ – постоянная распада; t – возраст воды (условное понятие; под ним обычно понимают промежуток времени между началом поступления воды в горную породу и моментом наблюдения).

Например, для датирования подземных вод зоны активного водообмена, а также оценки современного питания широко используется тритиевый метод. Содержание трития в атмосферных водах при его образовании под действием космических лучей

находится в пределах нескольких тритиевых единиц (5–10). 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., а 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 $n \cdot 10^8$ – 10^{17} лет) радиоактивных изотопов радиогенного происхождения, но практическое применение нашли только ^{40}K , ^{87}Rb , ^{228}Th , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U , ^{225}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 и 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 (^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn) имеют небольшую продолжительность жизни и распространены в подземных водах незначительно. Тем не менее они являются надежной естественной меткой при различных исследованиях, связанных с идентификацией областей питания, искусственным восполнением запасов подземных вод и др.

Для выявления природы радиогидрогеологических аномалий перспективно использовать величины долгоживущих изотопов тория, которые в подземных водах обычно изменяются от < 1 до 4,5, а в водах урановых месторождений – всегда > 5 (иногда до 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 отношения $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 10^{-4}$, а воды с радиогенным гелием, образующимся при распаде U и Th, имеют величину $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 10^{-8}$. Помимо указанных отношений для решения различных задач используются также отношения следующих генетически связанных пар изотопов: $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$, T/ ^3He , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, 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}Y , ^{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 [Лехов, 2003; Ферронский, Поляков, 2009 и др.].

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

1.4. Термобарические условия подземной гидросферы

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

1.4.1. Температурный режим подземных вод

В подземной гидросфере воды имеют очень широкий диапазон температуры – от отрицательных до весьма высоких. Например, в классификацию Н.И. Толстихина по температуре входят четыре группы подземных вод: I – отрицательно-температурные воды, от 0 до $-36\text{ }^\circ\text{C}$ (криопэги – всегда соленые или рассолы); II – положительно-температурные воды, от 0 до $+100\text{ }^\circ\text{C}$ (пэги и термы); III – сверхгорячие или перегретые, от $+100$ до $+700\text{ }^\circ\text{C}$ (супертермы) и IV – горячие пары, более $700\text{ }^\circ\text{C}$ (вапортермы). Температура свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ характерна для вадортерм магматических очагов. Максимальные отрицательные температуры подземных вод ($-14\text{ }^\circ\text{C}$) известны на м. Нордвик (Антарктида), а максимальные положительные ($+360\text{ }^\circ\text{C}$) – 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. Отмечаются горизонтальная (в плане) и вертикальная (в разрезе) температурные зональности пород и насыщающих их подземных вод. Районы многолетней мерзлоты, современного вулканизма и др. являются азональными. До глубины залегания “нейтрального слоя” основное влияние на температуру подземных вод оказывает климатический фактор, а ниже – глубинное тепло Земли, которое определяется геотермическим градиентом, отражающим тип теплового режима.

Выделяются четыре типа теплового режима:

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

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

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

4) *высокий* с ГТГ $> 3\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ м}$ (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 максимальные значения температуры в некоторых артезианских бассейнах, °С: в Азово-Кубанском 120–130 (глубина 3700–4500 м); в Терско-Кумском 182 (глубина 3500 м); в Грозненско-Дагестанской области 150–160 (глубина около 4000 м); в Западно-Сибирском 142 (глубина 2700 м).

1.4.2. 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 преобладании 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 упруго-водонапорный 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. Чаще АВПД характерны 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 служит величина геостатического давления. Основными причинами АВПД могут быть уплотнение глинистых пород, катагенетические преобразования пород, процессы тектогенеза и образования газов, термическое расширение воды и др. Например, пластовое давление в девонской терригенной толще Урало-Поволжья с инфильтрационным режимом очень близко к гидростатическому – на глубине 3000 м оно лишь несколько больше 30 МПа. В красноцветной толще Западной 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 на глубине 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, для водных растворов она выше. Возможно существование жидких подземных вод до глубины 30 км и больше. И.К. Зайцев (1986), приняв, что наиболее обычный ГТГ в разных структурах составляет от 2,5 до 5,0 °С/100 м, считает, что глубина распространения жидких вод в большинстве структур ориентировочно варьирует в пределах 8–20 км, а глубже распространены преимущественно газопаровые флюиды. Прямым свидетельством агрегатного состояния водных растворов в глубинах земной коры являются газово-жидкие включения в минералах [Реддер, 1987].

1.5. 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 химического анализа подземных вод изменяется в зависимости от их химического состава, концентрации 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 важно правильно применять химико-аналитические методы, знать 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 при больших экономических затратах, которые не соответствуют 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 для определения микрокомпонентов, особенно физических (спектральные, радиоактивационные, полярографические, ионоселективные электроды и пр.); г) создание новых методов определения органических веществ, газов и изотопов в подземных водах.

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 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).

1.6. 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 [Резников и др., 1970]. Он заключается в следующем:

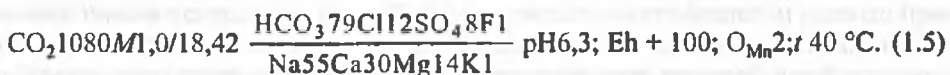
1) в левой стороне формулы записывается (в мг/л) содержание газов, а затем микрокомпонентов, если их количество превышает нормы для отнесения подземных вод к минеральным или представляет геохимический интерес;

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 до целых процентов);

4) справа от формулы записывают показатели, характеризующие состояние воды (pH и Eh), и температуру, а также перманганатную окисляемость в мг O_2/l . Для сильноминерализованных вод и рассолов в конце формулы проставляют плотность воды.

В качестве примера приведем следующую формулу:



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

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. Щукарева, нумерация Н.И. Толстихина, гидрогеохимическая система А.М. Овчинникова и др. [Кирюхин и др., 1988].

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 современные виды анализов.

Глава 2

ОСНОВЫ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

Химическая термодинамика изучает химические (в том числе и геохимические) явления на основе постулатов термодинамики. Она использует связь 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 конкретных геохимических и термобарических ситуациях. При генетическом анализе геохимических явлений методы химической термодинамики позволяют: а) из множества предполагаемых процессов устанавливать 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 физики и химии. Основы химической термодинамики в современном ее понимании заложены физиком-теоретиком Д.У. Гиббсом (1839–1903), им сформулированы те основные положения, которые в настоящее время применяются в различных направлениях гидрогеохимии и геохимии. При использовании методов химической термодинамики в гидрогеохимии следует знать, что классическая химическая термодинамика – наука о принципиально возможном. Она позволяет судить о принципиальной осуществимости предполагаемых явлений, об их вероятности, но оставляет открытым вопрос о времени, необходимом для реализации этих явлений.

Время, скорость и механизм реакций являются объектом другого направления физической химии, называемого химической кинетикой. Скорость химической реакции W есть изменение количества вещества n (молей) в единицу времени t : $W = -dn/dt$. Кинетические параметры, зависящие от механизма процесса, позволяют описать скорости элементарных стадий и всей реакции в целом, характеризуют энергетические затраты, которые необходимы для преодоления барьеров, удерживающих систему в исходном состоянии. Формальная химическая кинетика описывает скорости реакций как функцию концентраций реагирующих веществ и других факторов (температуры, давления, площади поверхности взаимодействия и т.д.), от которых зависит скорость. Теоретическая химическая кинетика изучает механизм протекания химической реакции: элементарные акты, промежуточные продукты, энергетические барьеры и т.д.

Итак, химическая термодинамика устанавливает равновесное состояние природных систем, химическая кинетика определяет скорость и механизм процесса.

2.1. Основные понятия химической термодинамики

2.1.1. Система

В термодинамике система определяется как тело или совокупность взаимодействующих тел, мысленно выделенных из окружающей среды замкнутой поверхностью. Ввиду статистического характера законов термодинамики система должна содержать достаточно большое (сравнимое с числом Авогадро, $6,023 \cdot 10^{23}$) количество атомов и молекул. Системами являются планета Земля, земная кора, атмосфера, Мировой океан, озеро, рудное месторождение, водоносный горизонт, участок водоносного горизонта и т.д. Например, фтороносная вода, взаимодействующая на каком-то участке водоносного горизонта с флюоритом, составляет термодинамическую систему. Термодинамическая система состоит из фаз.

Фаза – физически однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела, по которой можно хотя бы в принципе одну фазу отделить от других. Тождественные по свойствам макроскопические части системы составляют одну фазу. Например, одной фазой будут все зерна одного и того же минерала в породе, другой фазой – капли водного раствора, заполняющего поры между этими зернами. Фазой также являются пузырьки свободного газа, сосуществующие с водным раствором и зернами минерала. Каждая фаза характеризуется собственным уравнением состояния, связывающим температуру, давление, объем, состав и другие свойства фазы. Состав фазы может быть постоянным (индивидуальные вещества) или переменным (водный раствор, газовый раствор, минеральный твердый раствор). 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. Такая ситуация возникает, если скорость обмена системы со средой (изменение масс веществ в системе) значительно меньше, чем скорости химических взаимодействий между веществами в самой системе. Например, в природе встречаются кислые (с низким рН) воды, находящиеся в контакте с алюмосиликатными породами. Реакции в той части системы, которая образует водный раствор, протекают значительно быстрее, чем между водным раствором и алюмосиликатной породой. Поэтому водную фазу можно выделить в отдельную систему и рассматривать как условно изолированную. Кислые воды гораздо реже встречаются в карбонатных породах, так как обмен водного раствора с низким рН с карбонатными породами достаточно быстрый.

Всякая система находится в некотором термодинамическом состоянии, характеризуемом совокупностью термодинамических параметров (свойств): температуры, давления, а также массы и химического состава фаз и т.д. Изменение любых термодинамических параметров (свойств) приводит к изменению термодинамического состояния системы.

Экстенсивные параметры – параметры, численные значения которых пропорциональны массе системы (объем, масса и т.д.). **Интенсивные параметры** – это такие параметры, численные значения которых не зависят от массы системы (температура, давление, концентрации и т.д.). При объединении двух и более систем их экстенсивные параметры суммируются, а интенсивные – выравниваются. Самопроизвольное протекание процессов возможно только в направлении выравнивания интенсивных параметров для всех частей системы. Так, при смешении вод с различными температурой и составом происходит выравнивание температуры и концентрации растворенных веществ (в образовавшейся воде они имеют промежуточное значение), в то время как масса растворенных веществ и (в первом приближении) суммарный объем являются суммой этих характеристик исходных вод.

Классическая химическая термодинамика имеет дело с **равновесными системами**, характеризующимися равновесным состоянием и обратимостью процессов. **Обратимость** процессов означает возвращение системы в исходное состояние без каких-либо остаточных изменений. Процессы, не удовлетворяющие этому условию, называются **необратимыми** с термодинамической точки зрения. **Равновесным состоянием** называют такое состояние системы, при котором скорости прямой ($A + B \rightarrow C + D$) и обратной ($C + D \rightarrow A + B$) реакций равны (см. раздел 2.1.2). Иными словами, химическое равновесие – это результат протекания противоположно направленных реакций, идущих с одинаковыми скоростями.

Химическое равновесие $A + B \rightleftharpoons C + D$ является в своей основе **динамическим равновесием**. Самопроизвольные изменения в равновесной системе невозможны при неизменности внешних параметров, но при их изменении система переходит в новое равновесное состояние.

При термодинамическом равновесии градиенты концентраций в системе отсутствуют, но равновесная система может находиться в поле внешних параметров (гравитационном, электромагнитном, температурном, барическом и т.д.), изменяющемся или не изменяющемся в пространстве, но постоянном во времени. В этом случае равновесная система обладает неоднородными в пространстве свойствами. Наличие градиентов концентраций свидетельствует, что либо равновесие в системе не установилось, либо система находится в поле внешних сил, например, имеет место гравитационная неоднородность состава атмосферы, гидросферы и прочих мегасистем.

Все реакции, анализируемые методами равновесной термодинамики, считаются обратимыми, будь то электролитическая диссоциация комплексной частицы, окисление–восстановление или растворение (осаждение) плохо растворимого твердого вещества из водного раствора. Например,



Согласно кинетической терминологии **обратимой** называют реакцию, скорости которой в прямом и обратном направлении соизмеримы, например, указанная реакция (2.1), реакция электролитической диссоциации угольной кислоты

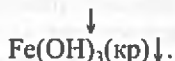
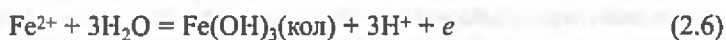


или растворение газов (дегазация) в воде



Необратимым с точки зрения химической кинетики является такой процесс, скорость которого в обратном направлении существенно меньше, чем в прямом.

В прямом направлении такая реакция протекает полностью, и в конечной смеси реагентов количество исходных веществ существенно уменьшается, например, реакция осаждения плохо растворимого минерала из водного раствора:



Метастабильной называется система, в которой возможны самопроизвольные процессы, но они идут настолько медленно, что ими можно пренебречь, например, преобразование коллоидного гидроксида железа в кристаллическую фазу в реакции (2.6). Неравновесная система, сохраняющая постоянство состояния во времени за счет обмена с окружающей средой, называется **стационарной**. Так, по основным растворенным веществам океаническая вода стационарна в течение последних 500 млн лет.

Согласно **закону постоянства состава** химический состав индивидуального вещества (твердого, жидкого или газообразного) фиксирован и не зависит от способа его получения. Вещества переменного состава являются растворами (твердыми, жидкими или газообразными). Их состав описывается компонентами фиксированного состава. Компоненты раствора могут смешиваться неограниченно, например, природные газы в условиях земной коры. Компоненты раствора могут смешиваться в широком диапазоне концентраций, но ограниченно, например природная вода и вещества, формирующие ее минерализацию. Компоненты раствора могут смешиваться в различной пропорции, как это имеет место с большинством минералов (твердых растворов). Растворы фиксированного состава рассматриваются как индивидуальные вещества.

Химический состав системы может быть описан разными наборами индивидуальных веществ. Например, систему кристалл CaCO_3 (кальцит), погруженный в воду и обменивающийся CO_2 с окружающей средой, можно описать одним из наборов: а) $\text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и т.д. **Независимые компоненты** – условно выбранный минимальный набор веществ, которые описывают химический состав системы. В химической литературе их называют просто компонентами системы. Для удобства при выборе независимых компонентов часто накладывается дополнительное нетермодинамическое условие – чтобы доля любого компонента в каждой фазе выражалась положительным числом. Число независимых компонентов не всегда совпадает с числом химических элементов, образующих систему. Это имеет место в системах, где некоторые элементы переходят из одной фазы в другую согласованно. В приведенном выше примере система состоит из четырех элементов (Н, О, С, Са), но Н, С и Са находятся в окисленном состоянии и эквивалентно связаны с О, количество которого не может изменяться независимо от других элементов. Кислород не является независимым компонентом состава, следовательно, независимых компонентов только три.

В геохимии используется также понятие **зависимые компоненты системы**, под которыми понимаются формы существования химических элементов в фазах (ионы и комплексные частицы водного раствора, минералы твердых растворов, вещества газовых растворов). Например, в указанной выше системе – кристалл кальцита, погруженный в воду и обменивающийся CO_2 с окружающей средой, – зависимыми компонентами будут HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Ca^{2+} , CaHCO_3^+ и другие формы существования химических элементов в водном растворе. Набор зависимых компонентов определяется степенью познания

изучаемой системы и уровнем наших требований к полноте ее описания. Зависимые и независимые компоненты связаны уравнениями химических реакций.

Для равновесной системы существует соотношение (**правило фаз Гиббса**) между числом фаз (Φ), независимых компонентов (K) и числом степеней свободы (C) (независимых параметров состояния, которые можно изменять без нарушения фазового состава системы):

$$\Phi + C = K + 2. \quad (2.7)$$

Для термодинамической системы при постоянных температуре и давлении критерием равновесного состояния является минимум величины **свободной энергии Гиббса (G)** системы и равенство химических потенциалов каждого из компонентов во всех фазах системы. **Химический потенциал** вещества (компонента) есть условная мера его химической энергии, способности вступать в химические реакции с другими веществами.

Для систем, находящихся при постоянстве иных факторов состояния (температуры, объема и т.д.), существуют другие критерии возможности протекания и направления процессов и равновесности. Однако практическое применение этих критериев затруднено из-за отсутствия численных значений соответствующих потенциалов для природных систем.

Д.С. Коржинский ввел в термодинамический анализ понятия **инертный** и **вполне подвижный** компоненты открытых систем. Независимые компоненты, массы (количество молей) которых влияют на равновесный состав (являются факторами равновесия), называются инертными. Независимые компоненты, химические потенциалы (активности, парциальные давления) которых влияют на равновесный состав (являются факторами равновесия), называются вполне подвижными. Подчеркнем, что рассматриваемые природные системы закрыты по инертным и открыты по вполне подвижным компонентам.

Например, в системе кристалл CaCO_3 (кальцит), погруженный в воду и обменивающийся CO_2 с окружающей средой, равновесный состав имеет осадок $\text{CaCO}_3(\text{кр})$, водный раствор, содержащий Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{св})$ и другие растворенные частицы, $\text{CO}_2(\text{г})$. Наличие или отсутствие осадка $\text{CaCO}_3(\text{кр})$ зависит от его массы в системе. Концентрация $\text{CO}_2(\text{св})$ в водном растворе определяется парциальным давлением $\text{CO}_2(\text{г})$ в атмосфере и не изменяется при растворении кальцита. В такой системе $\text{CaCO}_3(\text{кр})$ – инертный компонент, $\text{CO}_2(\text{св})$ – вполне подвижный компонент. Однако если рассматриваемую систему изолировать от атмосферы, то концентрация $\text{CO}_2(\text{св})$ в водном растворе будет зависеть от количества растворившегося кальцита. В этом случае $\text{CO}_2(\text{св})$ уже не является вполне подвижным компонентом, относительно которого система открыта.

2.1.2. Химические реакции в гидрогеохимических системах.

Закон действующих масс

В общем виде химическую реакцию можно записать в виде



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты исходных веществ A, B и продуктов реакции C, D соответственно. Допустим, что мы имеем дело с так называемыми **идеальными системами**, в которых взаимовлияния между веществами отсутствуют.

Эмпирически было установлено, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ (символы A, B, C, D в квадратных скобках). Скорость прямой реакции (W_1), с которой вещество A реагирует с веществом B , равна

$$W_1 = k_1[A]^a[B]^b. \quad (2.9)$$

Соответственно скорость обратной реакции (W_2) между веществами C и D составит

$$W_2 = k_2[C]^c[D]^d. \quad (2.10)$$

Коэффициент пропорциональности (константа скорости, k) для каждой конкретной реакции (при постоянстве условий) – величина постоянная, она зависит от температуры, давления, природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

По мере протекания реакции ее скорость в прямом направлении (W_1) уменьшается, а в обратном (W_2) возрастает. Когда скорости прямой и обратной реакций станут одинаковыми, наступит состояние химического равновесия:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d, \quad (2.11)$$

$$k_1/k_2 = K = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b. \quad (2.12)$$

Например, для реакции (2.1) имеем

$$K = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{O}]. \quad (2.13)$$

Поскольку константы скоростей прямой и обратной реакций k_1 и k_2 при постоянных температуре и общем давлении есть величины постоянные, то константа K является величиной постоянной и называется константой равновесия, $K = k_1/k_2$. Она характеризует данную реакцию при постоянстве внешних условий и не зависит от времени и пути достижения равновесия. Численное значение K зависит от выбранных для описания реакции единиц концентрации (см. раздел 2.1.4).

Уравнение (2.12) является математическим выражением закона действующих масс: при наступлении химического равновесия в условиях постоянных температуры и общего давления отношение произведения концентраций веществ, образующихся в результате реакции (продуктов реакции), к произведению концентраций веществ, вступающих в реакцию (исходных веществ), есть величина постоянная. При $[C]^c[D]^d > [A]^a[B]^b$ величина $K > 1$, и поэтому говорят, что реакция (2.8) сдвинута вправо. При $[C]^c[D]^d < [A]^a[B]^b$ величина $K < 1$, т.е. реакция (2.8) сдвинута влево.

Для гидрогеохимических систем характерны четыре типа химических реакций:

- растворение–осаждение твердого вещества (растворение газа–дегазация) в водном растворе;
- электролитическая диссоциация–ассоциация растворенных в водной фазе частиц;
- окисление–восстановление элементов переменной валентности в водном растворе;
- ионный обмен (сорбция–десорбция) компонентов между твердой (газовой) и водной фазами. Константы равновесия этих реакций получили определенное название.

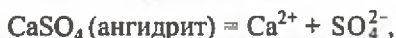
Произведение растворимости (ПР) – это константа равновесия гетерогенной химической реакции растворения (и обратной реакции осаждения) малорастворимого

индивидуального твердого вещества в водном растворе. В условиях равновесия при данных температуре и общем давлении

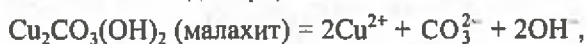


$$K = [A]^a [B]^b = \text{ПР твердого вещества } A_a B_b(\text{тв}), \quad (2.14)$$

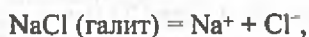
где в квадратных скобках – равновесные концентрации компонентов. Это выражение проистекает из закона действующих масс и приобретает указанный вид произведения растворимости в связи с тем, что в уравнении (2.14) активность твердой фазы $A_a B_b(\text{тв})$ (пока фаза существует как индивидуальное твердое вещество, см. ниже) принята равной 1. При выполнении условий уравнения (2.14) водный раствор насыщен относительно $A_a B_b(\text{тв})$. Например,



$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4(\text{ангидрит})} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]; \quad (2.15)$$



$$\text{ПР}_{\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{ОН})_2(\text{малахит})} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]^2; \quad (2.16)$$



$$\text{ПР}_{\text{NaCl}(\text{галит})} = [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-], \quad (2.17)$$

где в квадратных скобках – равновесные концентрации компонентов водного раствора. Из произведения растворимости можно определить растворимость вещества. Например, $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4(\text{ангидрит})} = 3,7 \cdot 10^{-5}$ при 25 °С и общем давлении 0,1 МПа. В чистой воде $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}} = 0,0061$ моль/кг H_2O .

Константа равновесия реакции растворения (осаждения) твердого вещества равна произведению концентраций продуктов реакции – компонентов водного раствора – пока существует твердая фаза. Произведение растворимости (ПР) является характеристикой вещества, определяющей возможность его растворения или осаждения в воде данного состава. Очень важно, что для индивидуального твердого вещества произведение растворимости при данных температуре и давлении – величина постоянная, для идеальных систем она не зависит от состава раствора (см. раздел 2.2).

Поскольку ПР величина постоянная для индивидуальных веществ, существует правило “произведения растворимости”: *если к насыщенному твердым веществом раствору добавить другое вещество, при растворении которого в раствор переходят компоненты, одноименные с первым веществом, то в осадок выпадает дополнительное количество первого вещества*. Так, ангидрит дополнительно выпадет в осадок, если к его насыщенному раствору добавить любой раствор, содержащий Ca^{2+} . Действительно, согласно уравнению (2.15) концентрация $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{CaSO}_4(\text{тв})} / [\text{Ca}^{2+}]$. Для снижения концентрации $[\text{SO}_4^{2-}]$ необходимо вывести из водного раствора соответствующее количество $\text{CaSO}_4(\text{тв})$.

Описанное возвращение системы твердое вещество–водный раствор в равновесное состояние соответствует принципу Ле Шателье (или принципу подвижного равновесия), характеризующему влияние изменения внешней среды на положение равновесия в термодинамической системе. Принцип Ле Шателье формулируется следующим образом: *если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывается воздействие извне путем изменения каких-либо условий,*

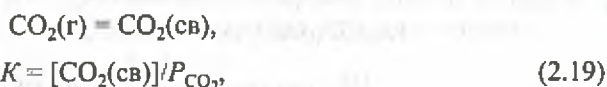
определяющих равновесие, то равновесие смещается в направлении, ослабляющем эффект произведенного воздействия. В случае гидрогеохимических систем в понятие условий входят температура, давление, концентрации реагирующих веществ. Важный для гидрогеохимии смысл принципа Ле Шателье заключается в том, что геохимический процесс можно направить в желаемую сторону, изменив определенным образом концентрации веществ, участвующих в реакциях.

Константа Генри – это константа гетерогенного процесса растворения газов в водном растворе (обратная реакция – дегазация):

вещество A (в газовой фазе) \rightleftharpoons вещество A (в водном растворе);

$$K = [A]/P_A, \quad (2.18)$$

где P_A – парциальное давление газа A в газовой фазе, $[A]$ – равновесная концентрация A в водном растворе. Например, $\text{CO}_2(\text{г})$ атмосферы растворяется в воде:



где $[\text{CO}_2(\text{св})]$ – равновесная концентрация $\text{CO}_2(\text{св})$ в водном растворе, находящемся под парциальным давлением $P_{\text{CO}_2(\text{г})}$, K – константа Генри для CO_2 . В гидрогеохимии используются различные размерности измерения давления и концентрации растворенных газов (см. разделы 1.2.4. и 2.1.4), соответственно различны и размерности константы Генри. В термодинамических гидрогеохимических расчетах константа Генри имеет размерность моляльность/давление. При парциальном давлении $\text{CO}_2(\text{г})$ в атмосфере, равном 40 Па, концентрация растворенной углекислоты составит $\text{CO}_2(\text{св}) = K \cdot P_{\text{CO}_2(\text{г})} = 3,44 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{Па}^{-1} \cdot 40 \text{ Па} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг H}_2\text{O} = 0,6 \text{ мг/кг H}_2\text{O}$.

Константа нестойкости, электролитической диссоциации (для обратного процесса – константа устойчивости, комплексообразования) – константа реакции распада практически всех неорганических и многих органических веществ (электролитов) на ионы при растворении в воде:

электролит = катион + анион,

$$K_{\text{нестойкости}} = [\text{катион}][\text{анион}]/[\text{электролит}], \quad (2.20)$$

где в квадратных скобках – равновесные концентрации продуктов ионизации и электролита, оставшегося неионизированным. Например, реакция электролитической диссоциации воды запишется в виде



Поскольку свойства водных растворов всегда рассчитывают относительно к 1 кг воды (концентрация H_2O составляет 55,51 моль/кг), то для реакции электролитической диссоциации H_2O в качестве константы принято ионное произведение воды $K_w = K \cdot [55,51] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, а также введен показатель $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Для чистой воды $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ (нейтральная среда) при 25 °С и общем давлении 0,1 МПа $K_w \sim 10^{-14}$ и, следовательно, pH равно 7.

Диссоциирующий электролит может иметь несколько ступеней диссоциации, соответствующие константы равновесия называются ступенчатыми константами, а их произведение – полной константой (K_{Σ}) диссоциации. Например, при

растворении $\text{CO}_2(\text{г})$ в воде образуется угольная кислота H_2CO_3 , которая диссоциирует по двум ступеням:



$$K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3]; \quad (2.22)$$



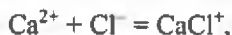
$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-]; \quad (2.23)$$



$$K_\Sigma = K_1 \cdot K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2/[\text{H}_2\text{CO}_3], \quad (2.24)$$

где в квадратных скобках – равновесные концентрации компонентов водного раствора CO_2 . При 25°C и общем давлении $0,1 \text{ МПа}$ константы равны: $K_1 = 4,4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$, $K_\Sigma = 2,1 \cdot 10^{-17}$, здесь равновесия (2.22–2.24) смещены влево, т.е. угольная кислота H_2CO_3 – слабый электролит.

Между катионами и анионами водного раствора возможна ассоциация (комплексобразование). Например,



$$K = [\text{CaCl}^+]/[\text{Ca}^{2+}][\text{Cl}^-]; \quad (2.25)$$



$$K = [\text{CaCl}_2^0]/[\text{CaCl}^+][\text{Cl}^-]. \quad (2.26)$$

где в квадратных скобках – равновесные концентрации компонентов водного раствора, константы реакций (2.25) и (2.26) – ступенчатые константы устойчивости, равные $0,51$ и $0,45$ соответственно при 25°C и общем давлении $0,1 \text{ МПа}$, а их произведение – полная константа устойчивости комплексной частицы (CaCl_2^0) равна $0,23$, т.е. равновесия (2.25–2.26) смещены влево, в сторону продуктов диссоциации сильного электролита CaCl_2^0 .

В водных растворах возможно формирование смешанных комплексных частиц, например:



$$K = [\text{MgOHCl}^0]/[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-][\text{Cl}^-], \quad (2.27)$$

где в квадратных скобках – равновесные концентрации, K – константа устойчивости комплексной частицы MgOHCl^0 .

Константа полуреакций окисления–восстановления – это константа равновесия процесса изменения валентного состояния химического элемента, например, для атомов железа она запишется в виде



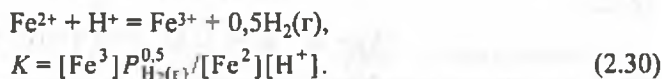
$$K = [\text{Fe}^{3+}](e)/[\text{Fe}^{2+}]. \quad (2.28)$$

Процесс потери электрона называется полуреакцией окисления, а процесс присоединения электрона к атому (иону) – полуреакцией восстановления. Для всех электронейтральных систем электрон (участник равновесия) не рассматривается

в уравнениях химических реакций в качестве самостоятельно существующей частицы. Поэтому необходимо совместно рассматривать как полуреакции окисления атомов, отдающих электроны, так и полуреакции восстановления атомов, принимающих электроны. В качестве универсальной и дополняющей другие полуреакции принята полуреакция



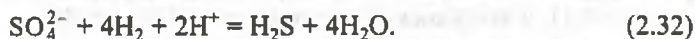
Совместно полуреакции (2.28) и (2.29) приводят к суммарной реакции окисления–восстановления, константа которой равна произведению констант полуреакций:



Ввиду электрохимического измерения концентраций равновесных ионов, участвующих в реакциях окисления–восстановления, величины констант этих реакций принято выражать в потенциалах согласно соотношению между константой и потенциалом:

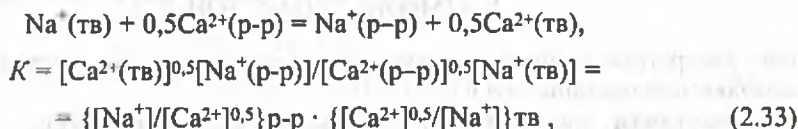
$$E \text{ (вольт)} = -RT \ln K/nF, \quad (2.31)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; F – число Фарадея, равное $96\,487 \text{ Дж} \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$; R – газовая постоянная, равная $8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$; T – абсолютная температура. Например, при 25°C и общем давлении $0,1 \text{ МПа}$ константа реакции (2.30) равна 10^{-13} или $0,770 \text{ В}$, т.е. реакция смещена влево, в сторону преобладания иона Fe^{2+} над ионом Fe^{3+} в кислом водном растворе с $\text{pH} = 0$ ($[\text{H}^+]$ равна $1 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$) и $P_{\text{H}_2(\text{г})}$, равным $0,1 \text{ МПа}$. Окислительно-восстановительные реакции могут протекать и с разрушением частиц, содержащих элементы переменной валентности:



Константа ионного обмена – это константа равновесия процесса обмена ионов (катионов и анионов) между твердым веществом ионитом (катионитом или анионитом) и водным раствором. Особенность реакций этого типа состоит в том, что реакции обмена протекают в соответствии с законом действующих масс до достижения величины обменной емкости ионита.

Например, накопление в водном растворе ионов Ca^{2+} приведет к вытеснению ионообменного Na из глины и замене его на Ca по реакции:



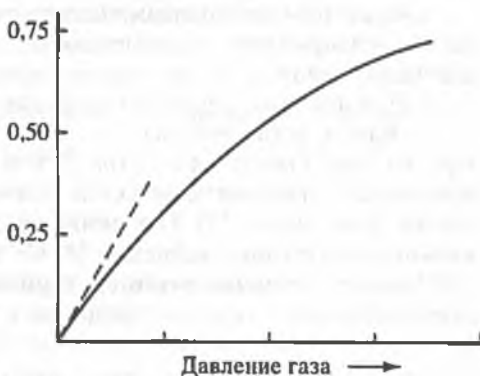
где в квадратных скобках – концентрации компонентов в водном растворе и твердой фазе. До достижения ионообменной емкости твердой фазы отношение компонентов в твердой фазе пропорционально их отношению в водном растворе:

$$\{[\text{Ca}^{2+}]^{0,5}/[\text{Na}^+]\}_{\text{тв}} = K \cdot \{[\text{Ca}^{2+}]^{0,5}/[\text{Na}^+]\}_{\text{р-р}}. \quad (2.34)$$

Константу реакции (2.33) принято называть константой обмена $\text{Na}(\text{тв})$ на $\text{Ca}(\text{р-р})$ и записывать в виде $K_{\text{Na/Ca}}$. Ионообменная емкость твердого вещества

Рис. 2.1. Изотерма сорбции (схема)

Степень
заполнения



измеряется в г-экв/100 г ионита и численно равна суммарному количеству грамм-эквивалентов ионов, сорбируемых 100 г твердого вещества. Величина ионообменной емкости минералов максимальна для глинистых минералов и составляет $n \cdot 10^2$ мг-экв/100 г ионита.

Динамическое сорбционное равновесие, которое устанавливается между частицами i -компонента в газообразном или водном растворе и твердым веществом-сорбентом, относится к гетерогенным поверхностным явлениям и не описывается законом действующих масс в форме (2.8–2.11). Количество сорбированного вещества n_i в области малых концентраций сорбируемого вещества растет пропорционально концентрации вещества c_i в водной или газовой фазе, но при увеличении концентрации сорбируемого вещества в водной или газовой фазе пропорциональный рост количества сорбированного вещества n_i замедляется и затем наступает насыщение (рис. 2.1). Поглощение у поверхности сорбента называется **адсорбцией**, поглощение в объеме сорбента – **абсорбцией**. Сорбция может иметь как физическую, так и химическую природу. Физическая сорбция в адсорбционном слое твердых веществ пропорциональна незанятым местам поверхности и описывается **уравнением Ленгмюра** (изотерма адсорбции): $n_i = K_1 \cdot [c_i] / (1 + K_2 \cdot [c_i])$, где n_i – количество (!) сорбированного вещества i , $[c_i]$ – концентрация сорбируемого компонента i в растворе; K_1, K_2 – эмпирические постоянные. Классический пример физической сорбции газов на угле – противогаз. Химическая сорбция – кинетически необратимый процесс образования новых веществ в объеме сорбента. В системах водные растворы-минералы горных пород сорбция и ионный обмен протекают совместно, что усложняет определение констант равновесий ионного обмена.

2.1.3. Термодинамические свойства веществ и компонентов растворов

Химические вещества обладают многими свойствами (цвет, вкус, электросопротивление, удельный вес и т.д.), из которых так называемые **термодинамические свойства** (энергия Гиббса (G), энтальпия (H), энтропия (S), теплоемкость при постоянном давлении (C_p), теплоемкость при постоянном объеме (C_v), объем (V), коэффициент термического расширения (α), коэффициент барического сжатия (β)) представляют особый интерес при термодинамическом моделировании гидрогеохимических систем.

Компоненты растворов (водного, газового или твердого) характеризуются соответствующими **парциальными термодинамическими свойствами** $G, H, S, C_p, C_v, V, \alpha, \beta$, стандартизированными по составу раствора при данных температуре и давлении. Парциальные свойства характеризуют изменение того или иного свойства раствора при изменении его состава. Для водных растворов, в которых концентрации растворенных веществ выражены в моляльностях, компоненты

растворов характеризуются соответствующими парциальными моляльными термодинамическими свойствами.

Рассмотрим термодинамические свойства, широко используемые в практике физико-химического моделирования гидрогеохимических процессов, обратив внимание читателя на то, что численные значения термодинамических свойств зависят от принятых единиц измерения.

Теплоемкость вещества – теплота, необходимая для нагрева единицы количества (грамма, моля) вещества на 1 градус в заданном интервале температур. Теплоемкость измеряется и пересчитывается на условия при постоянном давлении (C_p) или при постоянном объеме (C_v). Теплоемкость от абсолютного нуля до 298,15 °C называется низкотемпературной, выше 298,15 °C – высокотемпературной.

Зависимость высокотемпературной (выше 25 °C) теплоемкости от температуры представляется в виде коэффициентов интерполяционного степенного уравнения вида

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{0.5} + \dots, \quad (2.35)$$

где a, b, c, d, \dots – постоянные, найденные аппроксимацией экспериментально измеренных и отнесенных к стандартным условиям значений теплоемкости.

Величины теплоемкости при постоянном давлении (0,1 МПа) и температуре 298,15 °C – $C_{p(298)}$ – приводятся в таблицах термодинамических данных, используемых в геохимии. По смыслу понятий теплоемкость вещества – положительная величина, а парциальные теплоемкости компонентов растворов (водных, газовых, твердых) могут быть положительными или отрицательными величинами.

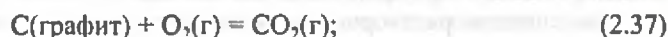
Энтальпия вещества (H , иногда называется теплосодержанием) – сумма энергии атомов, образующих вещество, плюс произведение PV . Абсолютное значение энтальпии не определяется.

В химических термодинамических справочных таблицах обычно приводят величины приращения энтальпии веществ ($H_T^\circ - H_0$) от абсолютного нуля до заданной температуры T при 0,1 МПа, которые вычисляются по теплоемкости и энтальпии фазовых переходов ($\Delta H_{фп}$) веществ, т.е. из экспериментально определяемых свойств вещества:

$$H_T^\circ - H_0 = \int C_p dT + \Delta H_{фп(1)} + \int C_p dT + \Delta H_{фп(2)} + \dots, \quad (2.36)$$

где интегрируется зависимость теплоемкости вещества от 0 °K до T . Энтальпия фазового перехода есть теплота, затрачиваемая на фазовый переход, при нагреве вещества при постоянном давлении и температуре фазового перехода. Энтальпия фазового перехода (точнее, изменение энтальпии вещества при фазовом переходе) всегда величина положительная или равная нулю (фазовые переходы второго рода).

В геохимии термином “энтальпия вещества” часто называют $\Delta H_{f(298)}^\circ$ – энтальпию образования вещества при 25 °C и 0,1 МПа, которая есть изменение энтальпии при реакции образования сложного вещества из элементов, взятых при температуре 298,15 °K и давлении 0,1 МПа. Например, для реакции образования $\text{CO}_2(\text{г})$ при 25 °C и 0,1 МПа она вычисляется по уравнениям



$$\Delta H_{f(298)}^\circ \text{ реакции (2.37)} = \Delta H_{f(298)}^\circ \text{CO}_2 - \Delta H_{f(298)}^\circ \text{C(графит)} - \Delta H_{f(298)}^\circ \text{O}_2(\text{г}); \quad (2.38)$$

$$\Delta H_{f(298)}^\circ \text{CO}_2(\text{г}) = \Delta H_{f(298)}^\circ \text{ реакции (2.37)},$$

так как энтальпии образования элементов (простых веществ) при любой температуре и 0,1 МПа приняты равными нулю. Энтальпия реакции ΔH° реакции есть теплота реакции и измеряется экспериментально. Реакция называется эндотермической, если теплота при реакции поглощается (ΔH° реакции > 0), и экзотермической, если теплота при реакции выделяется (ΔH° реакции < 0). В таблицах термодинамических свойств приводятся значения $\Delta H_{f(298)}^\circ$ (и парциальные энтальпии образования компонентов растворов) при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С. Обратим внимание читателя на то, что энтальпию образования вещества (изменение энтальпии при реакции образования вещества из элементов) нельзя путать с приращением энтальпии вещества ($H_T^\circ - H_0$).

Энтропия вещества (S) – мера упорядоченности и взаимодействия образующих вещество атомов. Энтропия вещества вычисляется по экспериментально измеренным величинам теплоемкости и энтальпии фазовых переходов в интервале температур от абсолютного нуля (вблизи него, при этом $S_0 = 0$) до требуемой температуры:

$$S_{(T)} = S_0 + \int C_P d \ln T + \Delta H_{(фн1)}^\circ / T_{(фн1)} + \\ + \int C_P d \ln T + \Delta H_{(фн2)}^\circ / T_{(фн2)} \dots \quad (2.39)$$

Представленные в таблицах термодинамических свойств значения энтропии $S_{(298)}^\circ$ при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С вычисляются по уравнению (2.39); интегрирование и фазовые переходы – от 0 до 298,15 °К. Так как теплоемкости и энтальпии фазовых переходов веществ величины положительные, то и энтропии веществ – величины положительные. Не следует путать энтропию сложного вещества S_T° (всегда положительная величина) и изменение энтропии при реакции, в том числе при реакции образования сложного вещества из элементов:

$$\Delta S^\circ \text{ реакции} = \Sigma S^\circ \text{ продуктов реакции} - \Sigma S^\circ \text{ исходных веществ}, \quad (2.40)$$

которая может быть отрицательной величиной.

Парциальные энтропии компонентов растворов вычисляются из парциальных теплоемкостей компонентов растворов и могут быть положительными или отрицательными величинами.

Свободная энергия Гиббса веществ (G) – мера химической энергии вещества, способности вещества к взаимодействию с другими веществами. Представляемая в термодинамических таблицах величина свободной энергии Гиббса образования вещества $\Delta G_{f(298)}^\circ$ (или компонента раствора) при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С не определяется непосредственно, а вычисляется по уравнениям термодинамики:

а) по энтальпии образования $\Delta H_{f(298)}^\circ$ вещества (или компонента раствора) и стандартной энтропии ($S_{(298)}^\circ$) вещества (или компонента раствора) и образующих его элементов:

$$\Delta G_{f(298)}^\circ \text{ вещества} = \Delta H_{f(298)}^\circ \text{ вещества} - 298,15 (S_{(298)}^\circ \text{ вещества} - \\ - \Sigma S_{(298)}^\circ \text{ элементов}); \quad (2.41)$$

б) из стандартной константы равновесия какой-либо реакции с участием этого вещества при температуре $T = 298,15 \text{ }^\circ\text{K}$:

$$-RT \ln K^\circ \text{ равновесия} = \Delta G_{f(298)}^\circ \text{ реакции} = \\ = \Sigma \Delta G_{f(298)}^\circ \text{ продуктов} - \Sigma \Delta G_{f(298)}^\circ \text{ исходных веществ.} \quad (2.42)$$

По знаку ΔG реакции 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 те процессы, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии, причем пределом их протекания, т.е. условием равновесия, служит достижение некоторого минимального для данных условий значения ΔG . При равновесии термодинамической системы $\Delta G = 0$.

Свободная энергия реакции ΔG реакции, свободная энергия реакции в стандартном состоянии ΔG° реакции и константа равновесия реакции K связаны соотношением $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$. В условиях равновесия ($\Delta G = 0$): $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$.

При переходе к десятичным логарифмам $\Delta G^\circ = -2,3026 RT \lg K^\circ$, поскольку $R = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}) = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$, то при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($298,15 \text{ K}$) это выражение приобретает вид $\Delta G^\circ \text{ ккал}/\text{моль} = -1,364 \lg K^\circ$ или $\Delta G^\circ \text{ кДж}/\text{моль} = -5,783 \lg K^\circ$.

Пользуясь значениями стандартной свободной энергии (при данных температуре и давлении), можно установить возможность протекания реакции при любых концентрациях реагирующих компонентов. Для этого в выражение $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$ вместо K подставляют значения концентраций компонентов. Например, для реакции (2.8) это выражение выглядит следующим образом:

$$\Delta G \text{ реакции} = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + RT \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b.$$

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

Свободные энергии Гиббса для всех веществ (и компонентов растворов) есть величины относительные. Свободная энергия Гиббса вещества (или компонента раствора) является изотермо-изобарическим потенциалом, т.е. ее сравнение со свободными энергиями Гиббса других веществ (или компонентов раствора) правомерно только при постоянных температуре и давлении.

Система термодинамических свойств веществ позволяет использовать наиболее точные экспериментальные данные, полученные в относительно простых по составу системах, для определения констант равновесия химических реакций, протекающих в многокомпонентных природных системах. Несмотря на то что этот способ называется расчетным, в его основе лежат данные эксперимента. Точность полученных результатов зависит от погрешности исходных экспериментальных данных и точности модели коэффициентов активности, учитывающей отклонение реальной системы от идеального поведения.

2.1.4. Влияние температуры и давления на термодинамические свойства веществ и компонентов водного раствора

Температурная и барическая зависимости величин термодинамических функций определяются уравнениями термодинамики [Курс физической химии, 1969]. По соотношениям термодинамики из экспериментально измеряемых свойств

вычисляются другие свойства и осуществляется перекрестное сравнение всех термодинамических свойств вещества (компонентов раствора) по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} (dG/dT)_P &= -S, & (dG/dP)_T &= V; \\ (d^2G/dT^2)_P &= -C_p/T, & (d^2G/dP^2)_T &= (dV/dP)_T = -V\beta; \\ (dH/dT)_P &= C_p, & (dH/dP)_T &= V - T\alpha; \\ (dS/dP)_T &= -(dV/dT)_P, & (dC_p/dP)_T &= -T(d^2V/dT^2)_P. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Энтальпия образования вещества и энтропия вещества (или компонента раствора) при давлении 0,1 МПа и температуре выше 25 °С рассчитывается по уравнениям, вытекающим из (2.43):

$$\Delta H_{\Delta T}^{\circ} = \Delta H_{\Delta T, 298}^{\circ} + \int \Delta C_p^{\circ} dT + \Delta H_{\text{фн}}^{\circ} + \dots, \quad (2.44)$$

$$S_{(T)}^{\circ} = S_{(298)}^{\circ} + \int \Delta C_p^{\circ} d \ln T + \Delta H_{\text{фн}}^{\circ} / T_{\text{фн}} + \dots, \quad (2.45)$$

где интегрируется температурная зависимость изменения теплоемкости ΔC_p° для реакции образования вещества (и компонентов раствора) из элементов (по уравнению 2.44) или теплоемкости C_p° вещества (по уравнению 2.45) от 298,15 °К до T и учтены фазовые переходы всех участников реакции образования.

При вычислении свободной энергии Гиббса при температурах, отличных от 25 °С, необходимо помнить, что в литературе используются две системы свободной энергии Гиббса для индивидуальных веществ (и компонентов растворов).

1. Согласно рекомендации IUPAC (Международный Союз фундаментальной и прикладной химии), свободная энергия Гиббса образования сложного вещества (или компонента раствора) $\Delta G_{\Delta T}^{\circ}$ при давлении 0,1 МПа вычисляется по реакции образования сложного вещества из элементов (простых веществ), образующих его состав, и взятых при этих же параметрах. Свободные энергии Гиббса и энтальпии образования элементов (простых веществ) при давлении 0,1 МПа приняты равными нулю при всех температурах. Это означает, что $\Delta G_{\Delta T}^{\circ}$ вычисляется по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta G_{\Delta T}^{\circ} &= \Delta H_{\Delta T}^{\circ} - T\Delta G_{\Delta T}^{\circ} = \Delta H_{\Delta T}^{\circ} - T(S_T^{\circ} - \sum S_T^{\circ} \text{ элементов}) = \\ &= \Delta H_{\Delta T, 298}^{\circ} + \int \Delta C_p^{\circ} d \ln T + \Delta H_{\text{фн}}^{\circ} \dots - T[(S_{298}^{\circ} - \sum S_{298}^{\circ} \text{ элементов}) + \\ &\quad + \int [\Delta C_p^{\circ} d \ln T + \Delta H_{\text{фн}}^{\circ} / T_{\text{фн}} + \dots]], \end{aligned} \quad (2.46)$$

где интегрируется зависимость изменения стандартной теплоемкости ΔC_p° для реакции образования вещества (или компонента раствора) из элементов от 298,15 °К до T и учтены фазовые переходы всех участников (сложного вещества и элементов) реакции.

2. В геохимии принята система свободных энергий Гиббса веществ (или компонентов раствора) (ΔG_T°), вычисляемых по свободной энергии Гиббса образования простого или сложного вещества (или компонента раствора) при 25 °С, 0,1 МПа, энтропии S° и теплоемкости C_p° простого или сложного веще-

ства (или компонента раствора) при давлении 0,1 МПа в интервале температуры от 298,5 К до T :

$$\Delta g_T^\circ = \Delta G_{\Delta(298)}^\circ - S_{298}^\circ(T - 298,15) + \int C_P^\circ dT + \Delta H_{\text{фн}(1)}^\circ + \dots - T \int C_P^\circ d \ln T + \Delta H_{\text{фн}(2)}^\circ / T_{\text{фн}(2)} \dots, \quad (2.47)$$

где интегрируется температурная зависимость C_P° вещества (или компонента раствора) от 298,15 до T при давлении 0,1 МПа и учтены все фазовые переходы вещества (или компонента раствора). В этом случае свободная энергия Гиббса элементов (простых веществ) Δg_T° не равна нулю при давлении 0,1 МПа и температурах, отличных от 298,15 К.

В обеих системах свободная энергия Гиббса вещества (или компонента раствора) при давлении P , отличном от стандартного (0,1 МПа), дополнительно включает интеграл VdP :

$$G_{g(T,P)} = G_{\Delta T}^\circ + \int V_T dP, \quad (2.48)$$

где ведется интегрирование зависимости объема V сложного или простого вещества при температуре T от давления в интервале от 0,1 МПа до P .

Используемые в геохимии величины свободной энергии Гиббса индивидуальных твердых и газообразных веществ (Δg_T°) вычисляются и табулируются по уравнению (2.47). При использовании различных источников (экспериментальных и справочных), содержащих данные о термодинамических свойствах, для расчетов равновесного состояния гидрогеохимических систем необходимо следить за согласованием термодинамических данных для опорных веществ (например, для кварца, корунда и других оксидов в работах по алюмосиликатам и т.д.). Гидрогеохимикам, не имеющим опыта применения термодинамических расчетов, рекомендуем использовать сводки согласованных данных [Наумов и др., 1971; Johnson et al., 1992; Holland, Powell, 1998; Swerjensky et al., 1997].

Термодинамические свойства воды рассчитаны по уравнениям (2.43) по экспериментально измеренным P - V - T соотношениям (уравнению состояния) H_2O [Naag et al., 1984]. Для воды и компонентов растворов величины стандартной свободной энергии табулируются с указанием температуры и давления, к которым они относятся. Термодинамические свойства компонентов водного раствора рассчитываются по уравнениям (2.35–2.42 и 2.43–2.48) непосредственно из экспериментальных измерений или по НКФ-модели, обобщившей экспериментальные измерения термодинамических свойств водных компонентов.

Г. Хельгесон с соавторами [Helgeson, Kirkham, 1974, 1976; Helgeson et al., 1981] предложили модель термодинамических свойств растворенных в воде компонентов при температуре до 600 °С и давлении до 5 кбар, которая известна в геохимической температуре как НКФ-модель. В последующее время НКФ-модель была усовершенствована и параметры ее применения расширены до 1000 °С и 5 кбар [Tanger, Helgeson, 1988; Shock, Helgeson, 1988; Shock et al., 1989; Shock, Helgeson, 1989, 1990; Shock et al., 1992].

Парциальные молярные свойства растворенных в воде компонентов рассматриваются как сумма структурной (частицы в водном растворе) и

сольватационной (результат взаимодействия рассматриваемой частицы и молекул воды) составляющих. Структурная составляющая парциальных молярных свойств растворенных в воде частиц описывается уравнениями, которые включают эмпирические коэффициенты и выражения, зависящие от температуры или от давления и свойств воды. Сольватационная составляющая парциальной молярной энергии Гиббса для частицы, растворенной в воде, определяется электростатическим взаимодействием (уравнением Борна) и, таким образом, зависит от диэлектрической проницаемости воды и радиуса растворенных частиц. Используя экспериментальные данные о стандартных термодинамических свойствах растворенных в воде частиц, авторы модели определили их эффективные радиусы.

Коэффициенты уравнений НКФ-модели устанавливаются для каждой частицы, растворенной в воде, аппроксимацией экспериментальных парциальных молярных теплоемкостей, объемов, энтальпий, энтропий и свободных энергий Гиббса. Итоговая на 1992 г. сводка значений $\Delta G_{f(298)}^{\circ}$, $\Delta H_{f(298)}^{\circ}$, $S_{(298)}^{\circ}$, коэффициентов модели a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , c_1 , c_2 , w , которые учитывают температурную и барическую зависимости парциальной молярной теплоемкости и парциального молярного объема растворенных в воде компонентов, представлена в электронной базе SUPCRT92 [Johnson et al., 1992] и включает информацию для нескольких сотен водных частиц.

Для пополнения модели по экспериментальным данным установлены корреляционные зависимости между парциальными молярными свойствами экспериментально исследованных компонентов: объемом и энтропией, теплоемкостью и энтропией, энтропией катиона или аниона и изменением энтропии при реакциях. Эти корреляционные зависимости были использованы для предсказания значений коэффициентов НКФ-модели для растворенных в воде компонентов, экспериментально охарактеризованных лишь частично. Итоговая на 1998 г. сводка включает эти данные [Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997] и объявлена авторами доступной по электронному адресу GEOPIG Home Page (<http://zonvark.wustl.edu/geopig/>).

В настоящее время НКФ-модель столь популярна, что в геохимических публикациях авторы приводят результаты собственных экспериментальных измерений или обработки литературных данных в форме коэффициентов НКФ-модели; таковы, например, база термодинамических свойств UNITERM [Борисов, Шваров, 1992] или результаты экспериментального определения константы диссоциации HCl [Tagirov et al., 1997].

Сводки термодинамических свойств веществ и компонентов растворов публикуются в электронной форме, причем необходимые величины можно получить, задав программе требуемые состав вещества или компонента раствора, температуру и давление.

2.2. Особенности методов химической термодинамики, позволяющие применять их к реальным гидрогеохимическим системам

В предыдущих разделах речь шла об идеальных термодинамических системах, в которых взаимовлияние между химическими частицами отсутствует. В реальных гидрогеохимических системах "подземные воды, газы, минералы горных пород" условие идеальности не соблюдается. Отклонения от идеального поведения особенно существенны для минерализованных подземных вод. Однако, используя определенные приемы, физические модели и накопленный

фактический экспериментальный материал по химии, современная химическая термодинамика может оценить и предсказать свойства реальных гидрогеохимических систем с точностью, представляющей интерес для практических целей.

2.2.1. Стандартное состояние и активность компонентов гидрогеохимических систем

В химической термодинамике для удобства сравнения свойств различных веществ при одинаковых параметрах или для сравнения свойств одного вещества при разных параметрах (температуре, давлении, различном составе растворов и т.д.) принято стандартное состояние, когда характеристики систем отнесены к одинаковому эталонным (стандартным) условиям. Принято, что в стандартном состоянии соотношения между свойствами реальных веществ точно описываются уравнениями термодинамики. Отметим, что между термодинамическими и физическими свойствами веществ существуют определенные соотношения, используемые в геофизике.

Для индивидуальных твердых и жидких веществ (в частности, воды) стандартное состояние – это реальное состояние (и свойства) при любой температуре и давлении 0,1 МПа (1 бар). Для газов и компонентов газового раствора за стандартное принято гипотетическое состояние реального газа при любой температуре и давлении 0,1 МПа, определяемое путем экстраполяции свойств реального газа (при данной температуре) на давление $P \rightarrow 0$ и затем пересчета на $P = 0,1$ МПа по закону идеальных газов ($PV = RT$). Для компонентов твердых и жидких растворов стандартным является гипотетическое состояние при любых температуре и давлении, когда компоненты раствора не взаимодействуют, т.е. образуют идеальную смесь. Принято, что для компонентов твердых растворов и воды это имеет место при мольной доле, стремящейся к 1, а для компонентов водного раствора – при их концентрации, стремящейся к 0 (бесконечно разбавленный раствор). Практическое использование понятия стандартного состояния заключается в том, что любые измеренные в реальных системах и в реальном состоянии свойства вещества и характеристики систем можно пересчитать (экстраполировать) на стандартное состояние и сравнить (обычно символ стандартного термодинамического свойства вещества или компонента раствора имеет верхний индекс “о”).

Химический потенциал индивидуального вещества или компонента раствора в реальном (μ_i) и в стандартном состоянии (μ_i^o) связаны соотношением

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(a_i), \quad (2.49)$$

где a_i – активность индивидуального вещества или компонента раствора (i). При данных температуре и давлении соотношение между концентрацией и активностью определяется выражением (с учетом единиц концентрации):

$$(\text{активность } i) = [\text{концентрация } i] \cdot \text{коэффициент активности } i (\gamma_i). \quad (2.50)$$

Активность измеряют в тех же единицах, что и концентрацию, а коэффициент активности является безразмерной величиной, мерой отклонения свойств реального вещества (компонента раствора) от идеальных. Необходимо подчеркнуть, что пересчет (экстраполяция) свойств из реальных состояний в стандартные и наоборот выполняется всегда по одним и тем же законам, но для индивидуальных веществ при постоянной температуре, а для растворов – при постоянных температуре и давлении. Активность вещества в растворе – это термодинамическая концентрация в реальном (а не идеальном) растворе, численно – это та величина, на которую в уравнениях термодинамики заменяют концентрацию. Степень несов-

падения активности и концентрации (отличие реального раствора от идеального) определяется коэффициентом активности, численное значение которого для данного раствора зависит от принятой шкалы концентраций: молярные доли (N), моляльность (m), молярность (c): $\gamma_N = a_N/N$; $\gamma_m = a_m/m$; $\gamma_c = a_c/c$.

2.2.2. Летучесть газов, коэффициенты активности газовых и твердых растворов

Для газов в уравнениях для термодинамической константы равновесия вместо активности обычно используется изотермическая летучесть (равная активности, умноженной на летучесть в стандартном состоянии, при $P = 0,1$ МПа). При данной температуре летучесть газа (f) и парциальное давление (P) связаны соотношением

$$f_i = P\gamma_i \quad (2.51)$$

Коэффициент летучести газообразного вещества γ_i вычисляется по разнице объема реального индивидуального газа (или парциального молярного объема компонента газового раствора) в интервале давлений от 0 до P при данной температуре T :

$$RT \ln \gamma_i = \int (V_i - RT/P) dP \quad (2.52)$$

Существует множество эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния индивидуальных газов, описывающих зависимость между объемом (V), давлением (P) и температурой (T). Для природных систем показана пригодность расчета коэффициентов летучести на основе принципа соответственного состояния [Мельник, 1978].

Для твердых и жидких индивидуальных веществ нет уравнения состояния, аналогичного уравнению состояния идеального газа. Поэтому для них коэффициент активности γ_i определяется интегралом по объему

$$RT \ln \gamma_i = \int V_i dP, \quad (2.53)$$

где V_i – объем твердого или жидкого вещества при данной температуре и давлении от 0,1 МПа (стандартное состояние) до P . Этот коэффициент показывает отклонение свойств твердого или жидкого индивидуального вещества при давлении P от его свойств при стандартном давлении. При термодинамическом моделировании гидрогеохимических систем такое интегрирование выполняется для твердых веществ по величине молярного объема минералов обычно при допущении его постоянства в интервале рассматриваемых температур (до 800 °С) и давлений (до 5 кбар), для воды – по экспериментальному уравнению состояния. Для твердых веществ поправка на давление (см. уравнение 2.53) не имеет существенного значения для гидрогеохимических систем ($\gamma_i \cong 1$).

Для минералов (растворов твердых веществ) и газовых смесей коэффициент активности показывает меру отклонения свойств компонента раствора от свойств индивидуального вещества при данных давлении и температуре. Пределы смесимости компонентов и характер раствора зависят от химической природы компонентов, а для твердых растворов – от образуемой ими кристаллической структуры. Существует несколько типовых ситуаций.

В случае идеального раствора коэффициенты активности компонентов в растворе равны коэффициентам активности индивидуальных веществ, образующих раствор:

$$\gamma_{T,P} (\text{компонент } i \text{ в смеси}) \cong \gamma_{T,P} (\text{индивидуальное вещество } i), \quad (2.54)$$

например, смеси газов с преобладанием компонента i или самородные золото-серебряные сплавы.

Регулярными называют растворы, для которых в случае двухкомпонентной системы коэффициент активности первого компонента пропорционален мольной доле второго компонента:

$$\ln \gamma_1 = EN_2 = E(1 - N_1)^2, \quad (2.55)$$

где E – эмпирическая константа, которая согласно экспериментальным измерениям равна нескольким единицам (± 5). По свойствам к регулярным растворам близки твердые растворы карбонатов. В практике термодинамического моделирования гидрогеохимических систем обычно используются значения свободной энергии Гиббса (при T, P) минералов природных минералов (компонентов твердого раствора) с поправкой на величину коэффициента активности соответственно составу минерала [Гаррелс, Крайст, 1968]. Для газов и газовых смесей успешно используется уравнение Редлиха–Квонга, которое позволяет описать P - V - T - N соотношения для смеси H_2O -газ [Акинфиев, 1997].

2.2.3. Активность воды и компонентов водных растворов

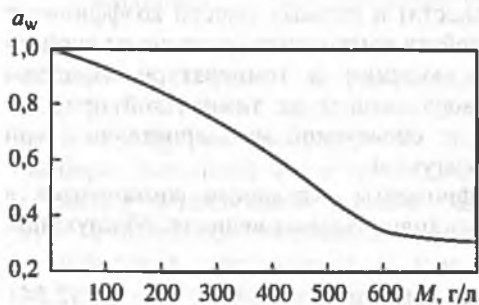
Обратим внимание читателя на то, что приводимые в геохимических таблицах величины свободной энергии Гиббса для чистой воды при данных T, P включают интеграл по объему, т.е. коэффициент активности H_2O при использовании таких значений энергии Гиббса равен единице. В водных растворах коэффициент активности воды не равен 1, активность воды вычисляется из экспериментальных измерений (понижение давления пара по сравнению с давлением пара чистой воды, понижение температуры замерзания растворов и др.), выраженных через значения осмотических коэффициентов (φ):

$$\ln(a_{H_2O}) = -\varphi m/v55,51, \quad (2.56)$$

где в круглых скобках – активность воды, m – моляльность и v – число ионов, на которые распадается растворенное в воде вещество. Активность воды (рис. 2.2) в природных водных растворах [Крайнов, Соломин, 1990] изменяется от ~ 1 (минерализация менее 1 г/л) до 0,3 (высокоминерализованные рассолы). По этой причине с ростом минерализации подземных вод расширяется поле устойчивости безводных модификаций природных кристаллогидратов:



Изменение активности воды в минерализованных водных растворах обусловлено гидратацией растворенных веществ (табл. 2.1), снижением концентрации “свободных”



молекул H_2O . Способность ионов к гидратации в водных растворах увеличивается с ростом заряда и уменьшением радиуса (ряд изменения теплоты гидратации). Степень гидратации компонентов водного раствора с ростом темпера-

Рис. 2.2. Изменение активности воды в подземных водах в зависимости от минерализации, по [Крайнов, Соломин, 1990]

Таблица 2.1

Теплота гидратации (кДж/г-ион) ионов при 250 °С и 0,1 МПа

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

туры и минерализации уменьшается. Среди минералов, кристаллизующихся из водных растворов, продукты гидратации – кристаллогидраты: Na₂CO₃ · H₂O (термонатрит), Na₂CO₃ · H₂O (сода), CaSO₄ · 2H₂O (гипс), MgCl₂ · H₂O (бишофит) и др.

В водных растворах взаимодействия между заряженными частицами раствора сравниваются с таковыми в бесконечно разбавленном растворе, где коэффициент активности $\gamma = 1$ (точно). Наибольшее признание получила модель коэффициентов активности Дебая–Хюккеля, основанная на учете электростатического взаимодействия между ионами противоположного знака в среде с известной диэлектрической проницаемостью и развитая другими исследователями:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) + bI, \quad (2.58)$$

где $A = 1,825 \cdot 10^6 \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2}$ и $B = 50,292 \cdot 10^8 \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2}$ – коэффициенты, включающие физические постоянные; z_i – заряд иона; ϵ – диэлектрическая проницаемость воды; ρ – плотность воды; T – абсолютная температура; a – среднее расстояние сближения ионов противоположного знака (экспериментальные значения лежат в интервале $(3 + 6,2) \cdot 10^{-8}$ см, среднее значение равно $4,6 \cdot 10^{-8}$ см); b – эмпирический параметр “ближнего взаимодействия” (зависит от состава раствора, температуры, давления и изменяется в пределах 0,05–0,5); ионная сила раствора $I = 0,5 \sum m_i z_i^2$. Величины a и b установлены аппроксимацией экспериментально измеренных среднесолевых коэффициентов активности [Гаррелс, Крайст, 1968]. Изменение средних значений коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы раствора показано на рис. 2.3.

Соотношение между коэффициентами активности компонентов водного раствора в зависимости от шкалы концентрации имеет вид [Борисов, Шваров, 1992]

$$\gamma_N = \gamma_m (1 + m M_{H_2O} / 1000); \quad \gamma_m = \gamma_c / (m \rho); \quad (2.59)$$

где γ_c – молярная шкала, γ_m – моляльная шкала, γ_N – шкала мольных долей.

Из гидрогеохимической практики известно, что маломинерализованные подземные воды (до 0,1–0,2 г/л) можно отождествлять с идеальным водным раствором. В таких водах коэффициенты активности компонентов близки к 1. Для более минерализованных вод необходимо устанавливать коэффициенты активности растворенных в воде частиц, которые изменяются в зависимости от соле-

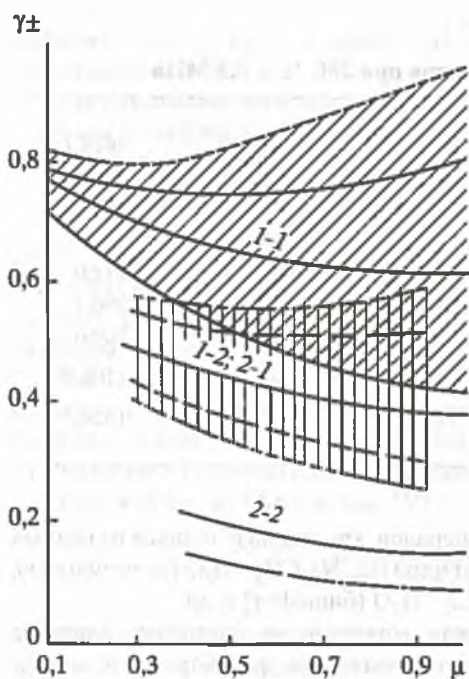


Рис. 2.3. Сравнение экспериментальных (поле) и расчетных (сплошные линии) значений среднеионных коэффициентов активности электролитов при 25 °С и 0,1 М Па

Косая штриховка – область значений 1-1 электролитов (52 вещества), вертикальная штриховка – область значений 1-2 и 2-1 электролитов (53 вещества). Штрихпунктирная линия – расчетные значения 2-2 электролитов. Расчет по уравнению (2.58) с параметрами $a = 4,5 \text{ \AA}$, $b = 0$, по [Рафальский, 1973]

вого фона (ионной силы раствора). В гидрогеохимических пробах ионную силу удобно вычислять по формуле $I = 0,5(\Sigma z_1 + 4\Sigma z_2 + 9\Sigma z_3)/1000$, где Σz_1 , Σz_2 , Σz_3 – суммы миллиграмм-эквивалентов одно-, двух- и трехвалентных ионов, содержащихся в 1 литре воды. Например, для стандартной морской воды (экв./л): $\text{Na}^+ 456,5$; $\text{K}^+ 9,7$; $\text{Mg}^{2+} 55,5$; $\text{Ca}^{2+} 10$; $\text{Cl}^- 535,9$; $\text{SO}_4^{2-} 28,1$; $\text{HCO}_3^- 2,3$, таким образом, $I = 0,5(456,5 + 9,7 + 535,9 + 2,3) + 2(55,5 + 28,1) = 0,69$. В этом

примере реальные миграционные формы компонентов морской воды не принимались во внимание, вычислена лишь формальная ионная сила (в отличие от эффективной, когда формы существования компонентов раствора учитываются) [Соломин, 1988].

В практике гидрогеохимических расчетов часто используется уравнение Дэвиса ($\lg \gamma_i A z_i \sqrt{I}$), которое является упрощением уравнения (2.58) в предположении, что параметр $Va \cong 1$ не зависит от природы иона. Уравнение Дэвиса может быть использовано для водных растворов с ионной силой менее 0,1 (минерализация 5 г/л) с погрешностью около 2%. Другие модификации уравнения (2.58) позволяют оценивать коэффициенты активности в растворах с ионной силой, равной 0,2 (минерализация 12 г/л), и даже с большей при простом химическом составе.

Применяя методы статистической механики к двойным и тройным взаимодействиям между заряженными и нейтральными частицами водного раствора, Питцер и его последователи [Питцер, 1992] предложили уравнение для коэффициентов активности этих частиц в растворах любых состава и концентрации:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{DH}} + \sum D_{ij}(I) m_j + \sum E_{ijk} m_j m_k + \dots, \quad (2.60)$$

где $\ln \gamma_i^{\text{DH}}$ – модифицированный терм уравнения Дебая–Хюккеля; $D_{ij}(I)$ и E_{ijk} – специфические коэффициенты для каждого межчастичного взаимодействия. Такой подход основан на предварительном определении коэффициентов модели из экспериментальных данных в простых по составу растворах в предположении полной диссоциации рассматриваемых электролитов; затем полученные коэффициенты модели Питцера (2.60) применяются к более сложным по составу системам. Поскольку существует большой массив экспериментальных данных по двойным и тройным системам, то удалось получить коэффициенты

активности, достаточно точные, чтобы воспроизвести равновесия при концентрировании морской воды и рассолов не только в условиях поверхности земли, но и при повышенных температуре и давлении.

К сожалению, для элементов с высокой способностью к комплексообразованию при миграции некорректно использовать уравнение (2.60), если его коэффициенты определены без учета реакции ассоциации в минерализованных водах. Построить модель для определения коэффициентов активности компонентов водных растворов с учетом комплексообразования пока не удалось, несмотря на решение ряда частных задач. Интересной представляется стандартизация коэффициентов активности всех частиц водной фазы по экспериментально полученным значениям коэффициента активности NaCl в водных растворах до ионной силы, равной 5, в широком диапазоне температуры и давления [Борисов, Шваров, 1992].

При моделировании гидрогеохимических процессов мы использовали величины свободной энергии Гиббса (Δg_T°) минералов, газов и стандартной свободной энергии Гиббса для компонентов водного раствора (газов и неассоциированных ионов) при температуре 25, 100, 200, 300, 400 °C и давлении 0,1–300 МПа, рассчитанные по уравнениям (2.47 и 2.48) с использованием сводок термодинамических свойств [Наумов и др., 1971; Термические константы ..., 1965–1979; Термодинамические свойства ..., 1962–1979; ИВТАНТЕРМО, 1983; Борисов, Шваров, 1992; Holland, Powell, 1998; Рыженко, 1981; Рыженко и др., 1985, 1990; Johnson et al., 1992; Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997] и программы комплекса HCh (Ю.В. Шваров). Величины свободной энергии Гиббса для индивидуальных веществ при различном давлении (уравнения 2.51–2.53) представлены в табл. 2.2, а стандартной свободной энергии Гиббса для компонентов водного раствора – в табл. 2.3.

2.3. Свойства реальных гидрогеохимических систем, позволяющие применять к ним методы химической термодинамики

Основой приложения методов химической термодинамики к изучению 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 нескольких реакций. Это означает, что данная химическая реакция релаксирует к химическому равновесному состоянию быстрее, чем изменяются внешние параметры. Например, в системе $\text{CO}_2(\text{газ})$ –минеральная вода кислотно-основные равновесия в водном растворе быстро достигают равновесия, дегазация раствора протекает медленнее. Величина pH такого раствора фиксирует равновесие $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ на момент измерения. Понятие **частичного равновесия** является временным.

При изменении внешних параметров и массопереносе, более медленном, чем скорость установления равновесного состояния, на каждом отдельном участке пространства имеет место так называемое **локальное равновесие**. **Локальное равновесие** в системе устанавливается тогда, когда фазы, находящиеся в контакте обратимо (в термодинамическом смысле) взаимодействуют между собой. Например, такое равновесие может установиться по границам зерен

Таблица 2.2

Значения стандартной свободной энергии Гиббса для газов и твердых веществ (Дж/моль), использованные при моделировании

Компоненты водного раствора	Температура и давление существования веществ								
	25 °С, 0,1 МПа	100 °С, на- сыщен- ный пар	100 °С, 100 МПа	200 °С, на- сыщенный пар	200 °С, 300 МПа	300 °С, 100 МПа	300 °С, 300 МПа	400 °С, 200 МПа	400 °С, 500 МПа
H ₂ O	-237141	-243045	-241208	-252654	-246940	-261734	-257648	-271772	-265576
H ₂ (г)	0	-10040	11350	-13399	7306	-6001	-765	-1620	-6492
O ₂ (г)	0	-15604	5787	-26414	-5709	-26512	-21277	-39672	-34544
N ₂ (г)	0	-14681	6709	-24542	-3837	-24007	-18772	-36851	-31723
CO ₂ (г)	-394359	-410686	-389296	-422717	-402012	-424316	-419081	-439235	-434107
CH ₄ (г)	-50718	-66183	-44793	-80810	-60105	-89333	-84097	-115549	-110421
H ₂ S(г)	-33560	-49257	-27867	-60323	-39618	-60814	-55579	-74495	-69367
C (графит)	0	-519	11	-1493	88	-2275	-1216	-3346	-1757
SiO ₂ (кварц)	-856479	-860005	-857739	-865878	-859107	-870790	-866252	-876780	-869973
NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	-3712020	-3729682	-3719686	-3758593	-3748742	-3783385	-3763373	-3812970	-3782953
KAlSi ₃ O ₈ (микроклин.)	-3750240	-3768310	-3757429	-3797630	-3765124	-3821828	-3778260	-3850647	-3817971
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (анортит)	-4007954	-4024903	-4014835	-4052975	-4022894	-4076917	-4056760	-4105644	-4075407
KMgAlSi ₃ O ₁₂ H ₂ (флогопит)	-5837506	-5865349	-5850400	-5911572	-5866912	-5952647	-5922719	-6001696	-5956804
KAl ₃ Si ₃ O ₁₂ H ₂ (мусковит)	-5603799	-5628665	-5614596	-5670250	-5628219	-5706992	-5678826	-5751328	-5709079
NaAl ₃ Si ₃ O ₁₂ H ₂ (парагонит)	-5565228	-5588899	-5575701	-5628878	-5589450	-5664815	-5638393	-5708328	-5668695
KMgAlSi ₄ O ₁₂ H ₂ (селадонит)	-5464195	-5488715	-5474689	-5529898	-5487997	-5566305	-5538225	-5610305	-5568186
KFeAlSi ₄ O ₁₂ H ₂ (селадо- нит-Fe)	-5127872	-5154762	-5140527	-5199207	-5156678	-5238758	-5210258	-5285975	-5243225
Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₃ H (клино- цоизит)	-6503855	-6529566	-6515951	-6572652	-6531974	-6611512	-6584252	-6657984	-6617094
Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₈ H ₈ (клинохлор)	-8263504	-8299095	-8278025	-8360372	-8273548	-8415728	-8373548	-8483682	-8462592
Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₈ H ₈ (дафнит)	-6535708	-6581628	-6560310	-6657244	-6593556	-6727191	-6684511	-6810160	-6746140
Mg ₆ Si ₄ O ₁₈ H ₈ (хлорит)	-8078625	-8114058	-8092419	-8175174	-8110530	-822940	-8186520	-8297095	-8232115
CaAl ₄ Si ₂ O ₁₂ H ₂ (маргарит)	-5857470	-5880468	-5867517	-5919578	-5880887	-5954908	-5928979	-5997818	-595896
NaCaMg ₄ Al ₃ Si ₆ O ₂₄ H ₂ (паргасит)	-11987805	-12039145	-12011981	-12125344	-12044196	-12203492	-12149111	-12297286	-12215717
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₄ H ₂ (тремолит)	-11582380	-11629657	-11602416	-11709758	-11628371	-11781031	-11726491	-11867329	-11785520
Mg ₃ Al ₂ Si ₈ O ₂₄ H ₂ (гаукофан)	-11234263	-11280257	-11254233	-11358054	-11280309	-11427654	-11375555	-11511967	-11433816
Fe ₃ Al ₂ Si ₈ O ₂₄ H ₂ (глаукофан- Fe)	-10186321	-10239137	-10212574	-10326364	-10247007	-10405169	-10351988	-10498934	-10419163
MgAl ₂ Si ₂ O ₁₀ H ₄ (капроль.)	-4430954	-4448064	-4437484	-4478183	-4446578	-4505664	-4484484	-4539764	-4507994
Na ₂ Fe ₅ Si ₈ O ₂₄ H ₂ (рибекит)	-9352422	-9410492	-9383030	-950524	-9423221	-9591176	-9536195	-9692348	-9609878
CaAl ₂ Si ₇ O ₂₅ H ₁₄ (стильбит)	-10004942	-10064907	-10032070	-10163673	-10065573	-10249993	-10184253	-10352893	-1025428
Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ H ₂ (пренит)	-5826000	-5850996	-5836984	-5979071	-5851020	-5930021	-5901969	-5974753	-5932675
Mg ₄ Si ₆ O ₂₃ H ₁₄ (сепиолит)	-9251628	-9303962	-9275432	-9391137	-9305900	-9468272	-9411152	-9560487	-9474808
Mg ₂ Al ₄ Si ₃ O ₁₈ H ₈ (сюдоит)	-7976922	-8012312	-7992033	-8075119	-8014534	-8134494	-8093894	-8207973	-8147072
CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	-3028231	-3040463	-3033850	-3061085	-3041331	-3079723	-3066485	-3102137	-3082280
Mg ₄₈ Si ₃₄ O ₁₄₇ H ₆₂ (анти- горит)	-66126875	-65308035	-65298422	-60865805	60837090	-52630527	-52611289	-40644492	-40615629
Mg ₃ Si ₄ O ₁₂ H ₂ (талък)	-5516826	-5539309	-5525698	-5577750	-5537086	-5611734	-5584484	-5653187	-5612312
Al ₂ Si ₂ O ₉ H ₄ (каолинит)	-3801800	-3819135	-3809211	-3848013	-3818365	-3873151	-3853283	-3903242	-3873440
CaAl ₂ Si ₂ O ₁₀ H ₄ (лавсонит)	-4513518	-4533313	-4523191	-4566980	-4536741	-4598443	-4578180	-4636565	-4606169
CaAlSi ₄ O ₁₄ H ₄ (вайрацит)	-6220551	-6252190	-6233170	-6304226	-6247402	-6348021	-6309940	-6400515	-6343395
Ca ₁₉ Mg ₂ Al ₁₁ Si ₁₈ O ₇₈ H ₉ (везувин)	-39905477	-40068051	-39982938	-40343258	-40088980	-40595621	-40425223	-40898938	-40643336
CaAlSi ₇ O ₂₄ H ₁₂ (гейландит)	-9762573	-9819065	-9787298	-9912090	-9828986	-9992586	-9928986	-10088699	-9993299
Ca ₄ MgAl ₅ Si ₆ O ₂₈ H ₇ (пумпеллит)	-13450115	-13504615	-13475095	-13598000	-13509810	-13684118	-13625019	-13788619	-13699969
CaCO ₃ (кальцит)	-1129258	-1136954	-1133269	-1149328	-1138318	-1160286	-1152908	-1173077	-1162010
MgCO ₃ (магнезит.)	-1027799	-1033380	-1030580	-1042808	-1034443	-1051591	-1045985	-1062173	-1053764
FeCO ₃ (сидерит)	-688218	-696091	-708670	-705778	-699902	-720525	-714649	-734195	-725381
MnCO ₃ (родохрозит)	-817274	-825357	-822253	-838179	-828906	-850085	-843871	-863786	-854465

Таблица 2.2 (окончание)

Компоненты водного раствора	Температура и давление существования веществ								
	25 °С, 0,1 МПа	100 °С, на- сыщен- ный пар	100 °С, 100 МПа	200 °С, на- сыщенный пар	200 °С, 300 МПа	300 °С, 100 МПа	300 °С, 300 МПа	400 °С, 200 МПа	400 °С, 500 МПа
CaMgC ₂ O ₆ (доломит)	-2162010	-2175162	-2168734	-2196791	-2177589	-2216426	-2203558	-2239722	-2220420
CaFeC ₂ O ₆ (анкерит)	-1819787	-183510	-1828710	-1860183	-1840467	-1882932	-1869720	-1909346	-1889528
AlOОН (диаспор)	-920750	-923868	-922094	-929452	-924151	-934832	-931280	-941567	-936239
FeOОН (гетит)	-490875	-496079	-493999	-504889	-498675	-513565	-509401	-523848	-517602
Fe ₂ O ₃ (гематит)	-743747	-751250	-748226	-763935	-754901	-776418	-770364	-791250	-782169
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	-1012339	-1024673	-1020226	-1045005	-1031718	-1065024	-1056120	-108855	-1075199
FeO (вюстит)	-243354	-248354	-247155	-256202	-252620	-264022	-261622	-272777	-269177
MnO ₂ (пирролюзит)	-465138	-469616	-467956	-476991	-472034	-484176	-480854	-492562	-487579
MnO (манганозит)	-362833	-367702	-366382	-375248	-371303	-382540	-379896	-390686	-386720
FeTiO ₃ (ильменит)	-1154664	-1163732	-1160566	-1178298	-1168840	-1192251	-1179575	-1208263	-1198756
TiO ₂ (рутил)	-888951	-893240	-891359	-900303	-894686	-906880	-903116	-914583	-908937
CaTiSiO ₅ (сфен)	-2454585	-2465693	-2460134	-2484041	-2467432	-2500590	-2489460	-2520177	-2503481
Ca ₅ P ₃ O ₁₂ F (апатит)	-6508119	-6540612	-6524873	-6593345	-6546322	-6640355	-6608843	-6695435	-6648167
CaF ₂ (флюорит)	-1179595	-1185375	-1182923	-1194738	-1187413	-1203334	-1198426	-1213260	-1205897
NaCl (галит)	-384120	-389977	-387278	-398952	-390890	-406449	-401046	-414873	-406769
KCl (сильвин)	-408923	-415564	-411815	-425566	-414367	-433058	-425553	-441453	-430196
CaSO ₆ H ₄ (гипс)	-1797133	-1813385	-1805924						
CaSO ₄ (ангидрит)	-1321631	-1330525	-1325936	-1344816	-1331105	-1357148	-1347960	-1371641	-1357859
FeS ₂ (пирит)	-159476	-164006	-161614	-171573	-164428	-178335	-173547	-186356	-179174

Таблица 2.3

Значения стандартной свободной энергии Гиббса для компонентов водного раствора (Дж/моль), использованные при моделировании

Компоненты водного раствора		Температура и давление существования водного раствора								
		25 °С, 0,1 МПа	100 °С, н.п.	100 °С, 100 МПа	200 °С, н.п.	200 °С, 300 МПа	300 °С, 100 МПа	300 °С, 300 МПа	400 °С, 200 МПа	400 °С, 500 МПа
H ₂ O	ut	-237141	-243045	-241208	-252654	-246940	-261734	-257648	-271772	-265576
OH ⁻	ut	-157262	-155435	-155788	-150410	-153390	-146477	-150799	-143343	-150317
H ₂	sh	17723	12076	14790	1331	(9543)	-9341	-3652	-22159	-13745
O ₂	sh	16544	6556	9804	-11169	-1281	-29128	-22122	-49883	-39471
F ⁻	sh	-281751	-279921	-280200	-276253	-277413	-269657	-273286	-264677	-271066
HF	br	-299845	-307395	-305017	-316723	-312093	-330671	-324100	-341670	-332083
HF ₂ ⁻	br	-566355	-571326	-569440	-577545	-572940	-581657	-579531	-586399	-584478
Cl ⁻	ch	-131290	-134584	-132926	-136042	-132722	-134754	-134241	-133110	-133390
HCl	br	-127240	-128830	-125177	-135120	-121237	-141028	-130864	-149556	-133088
HCl	sh	-127235	-129241	-129105	-134750	-133098	-142007	-139881	-150408	-146426
Br ⁻	sh	-104056	-109306	-106898	-113467	-107929	-114176	-112148	-114606	-112697
HBr	br	-54968	-64120	-60607	-75666	-68741	-82942	-76671	-90019	-81464
SO ₄ ²⁻	sh	-744459	-743946	-742417	-737752	-735499	-728430	-730153	-718750	-722698
HSO ₄ ⁻	sh	-755590	-765664	-761137	-779513	-765353	-788011	-778220	-796370	-782283
H ₂ SO ₄	br	-733043	-747655	-741843	-770091	-750829	-786224	-771500	-802312	-780498
SO ₃ ²⁻	sh	-486599	-482305	-482893	-470483	-475177	-457379	-464041	-443719	-455250
HSO ₃ ⁻	sh	-527728	-538214	-534913	-551796	-543425	-562905	-556748	-575225	-570115
SO ₂	br	-301172	-308027	-305622	-318873	-310106	-325391	-317595	-330744	-319427
S ₂ O ₃ ²⁻	sh	-522582	-525830	-523045	-524892	-519844	-519505	-519576	-514089	-516436
HS ₂ O ₃ ⁻	br	-532228	-544075	-538855	-559414	-544696	-568500	-559219	-577734	-565435
H ₂ S ₂ O ₃	br	-535539	-553827	-546783	-581359	-559398	-601286	-585001	-623495	-598224

Таблица 2.3 (продолжение)

Компоненты водного раствора		Температура и давление существования водного раствора								
		25 °С, 0,1 МПа	100 °С, н.п.	100 °С, 100 МПа	200 °С, н.п.	200 °С, 300 МПа	300 °С, 100 МПа	300 °С, 300 МПа	400 °С, 200 МПа	400 °С, 500 МПа
H ₂ S	sh	-27920	-38764	-35198	-56694	-46282	-74108	-67156	-94059	-83969
HS ⁻	br	11978	9450	10661	7261	8321	3843	1752	-194	-6014
S ²⁻	br	109070	112777	112222	122390	116439	129466	120594	134305	119611
NO ₃ ⁻	sh	-110905	-121494	-118368	-134305	-126034	-143937	-139702	-154078	-148663
HNO ₃	br	-103485	-117875	-113673	-137884	-125337	-153916	-145546	-170535	-158643
NO ₂ ⁻	sh	-32217	-40775	-38294	-50290	-44242	-56960	-54359	-63841	-60924
HNO ₂	br	-50653	-63036	59472	-79793	-69442	-92900	-86139	-106298	-96866
N ₂	sh	18188	9187	12712	-7187	3413	-23532	-16132	-42726	-31817
NH ₃	sh	-26706	-35500	-32995	-49169	-41748	-62209	-57242	-76765	-69444
NH ₄ ⁺	sh	-79454	-88372	-86515	-101701	-96375	-114717	-111357	-129032	-124196
PO ₄ ³⁻	sh	-1018804	-998245	-1001865	-959591	-975078	-920610	-936642	-879879	-906038
HPO ₄ ²⁻	sh	-1089137	-1084810	-1084571	-1073541	-1075973	-1060686	-1065911	-1047766	-1057326
H ₂ PO ₄ ⁻	sh	-1130266	-1136871	-1133793	-1144801	-1137231	-1150254	-1146800	-1156774	-1152765
H ₃ PO ₄	br	-1142495	-1146325	-1143038	-1153838	-1141897	-1155904	-1145414	-1156725	-1141545
CO ₂	sh	-385974	-396659	-393232	-415214	-405248	-434053	-427487	-456020	-446582
HCO ₃ ⁻	sh	-586940	-594107	-591521	-602714	-595976	-609213	-606089	-616476	-612485
HCO ₃ ⁻	br	-586870	-595808	-592711	-609492	-602414	-624534	-622202	-643506	-640901
CO ₃ ²⁻	sh	-527983	-522072	-522818	-507922	-512976	-492581	-499482	-476577	-488343
CH ₄	sh	-34451	-43187	-39256	-59829	-48198	-76659	-68635	-96845	-85106
SiO ₂	br	-833411	-836272	-834880	-841435	-836863	-847977	-845093	-856410	-851756
HSiO ₃ ⁻	br	-1015870	-1018625	-1017614	-1019798	-1019216	-1022698	-1024782	-1028087	-1032092
SiO ₃ ²⁻	br	-939498	-932262	-934081	-914522	-925176	-900517	-913555	-888973	-909996
Ti(OH) ₄	br	-1326851	-1345654	-1336046	-1367413	-1341507	-1377686	-1361068	-1389152	-1367683
Al ³⁺	sh	-483708	-458327	-462914	-421162	-436185	-388718	-400835	-356630	-363707
AlOH ²⁺	sh	-692347	-678908	-679163	-661339	-663338	-646205	-649002	-633184	-637787
AlO ⁺	sh	-661859	-652521	-652386	-637951	-638070	-622604	-623438	-606924	-608310
HAIO ₂	sh	-869017	-869144	-867648	-866388	-861729	-859825	-856649	-851424	-846649
AlO ₂ ⁻	sh	-831332	-828727	-827636	-823827	-822134	-818298	-819028	-813807	-815932
Al(OH) ₂ F	ut	-1212007	-1215417	-1211282	-1228019	-1213010	-1240187	-1227306	-1255243	-1235262
AlF ²⁺	ut	-805300	-790942	-792168	-773048	-776167	-757029	-758799	-741858	-744415
AlCl ²⁺	br	-626357	-614039	-614201	-596825	-597542	-579535	-580515	-562447	-564148
AlSO ₄ ⁺	br	-1245348	-1232720	-1232021	-1214472	-1212323	-1195032	-1194446	-1175864	-1175277
AlHSO ₄ ²⁺	br	-1252421	-1243295	-1242526	-1231533	-1230292	-1220847	-1221371	-1212212	-1213599
AlNO ₃ ²⁺	br	-607570	-599863	-599317	-588918	-587703	-578029	-578207	-568151	-568730
AlPO ₄	br	-1544694	-1518369	-1521021	-1479691	-1488131	-141268	-1448086	-1401868	-1412677
AlHPO ₄ ⁺	br	-1600186	-1583553	-1584198	-1559867	-1562619	-1536573	-1539697	-1513839	-1519190
AlH ₂ PO ₄ ²⁺	br	-1626360	-1614125	-1613782	-1597272	-1597369	-1581289	-1582839	-1566865	-1569776
AlCO ₃ ⁺	br	-1059809	-1042594	-1043940	-1017925	-1022171	-993831	-997541	-969720	-975570
AlHCO ₃ ²⁺	br	-1083719	-1072544	-1072551	-1057308	-1057678	-1043210	-1044548	-1030375	-1032456
AlSiO ₃ ⁺	br	-1450547	-1430683	-1433477	-1399919	-1411254	-1374933	-1386220	-1353029	-1370389
AlHSiO ₃ ²⁺	br	-1499418	-1483166	-1484937	-1459236	-1466510	-1440328	-1447688	-1424575	-1429531
Fe ³⁺	sh	-17238	4141	360	34866	22259	60927	50500	85955	70279
FeOH ²⁺	br	-241911	-230655	-231404	-217524	-219673	-207642	-209396	-199840	-202135
FeO ⁺	br	-222080	-213061	-213177	-204164	-203799	-198047	-197369	-194056	-192543
HFeO ₂	br	-432122	-419314	-417790	-418715	-413415	-420510	-416501	-425377	-418849
FeO ₂ ⁻	sh	-368192	-36983	-369743	-367774	-368619	-363563	-365679	-358107	-361883
FeF ²⁺	br	-333235	-325440	-329490	-315236	-327410	-310761	-319851	-307602	-320735
FeCl ²⁺	br	-156975	-143694	-145909	-125719	-133097	-11572	-117799	-98913	-108233
FeSO ₄ ⁺	br	-784757	-775725	-774336	-763150	-759041	-749410	-747576	-736613	-734332
FeHSO ₄ ²⁺	br	-785266	-77993	-778419	-774223	-770798	-769571	-768630	-767646	-767000

Таблица 2.3 (продолжение)

Компоненты водного раствора		Температура и давление существования водного раствора								
		25 °С, 0,1 МПа	100 °С, н.п.	100 °С, 100 МПа	200 °С, н.п.	200 °С, 300 МПа	300 °С, 100 МПа	300 °С, 300 МПа	400 °С, 200 МПа	400 °С, 500 МПа
FeNO ₃ ²⁺	br	-133851	-129916	-128629	-124977	-121604	-12085	-118822	-116877	-115462
FePO ₄	br	-1077596	-1054677	-1056692	-1021299	-1028005	-988264	-994041	-954909	-964350
FeHPO ₄ ⁺	br	-1168534	-1155505	-1155456	-1137507	-1138290	-1119925	-1121792	-1103575	-1107219
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	br	-1159262	-1150830	-1149737	-1140041	-1137946	-1130106	-1130182	-1122404	-1123269
FeCO ₃ ⁺	br	-600702	-587030	-587700	-567932	-570279	-549448	-551967	531617	-535864
FeHCO ₃ ⁺	br	-616450	-609047	-608313	-599817	-598029	-591715	-591613	-585550	-585638
FeSiO ₃ ⁺	br	-983221	-966977	-69073	-941928	-951277	-922681	-932694	-907186	-922814
FeHSiO ₃ ²⁺	br	-1032885	-1020451	-1021468	-1002614	-1007679	-989779	-995649	-980775	-989914
FeAlO ₂ ²⁺	br	-860328	-842319	-843317	-818005	-822200	-796470	-801129	-777131	-784755
Mg ²⁺	sh	-453985	-443550	-445651	-429130	-436055	-41815	-423918	-408332	-417042
MgOH ⁺	br	-624490	-620116	-620336	-615600	-616636	-613917	-615475	-614448	-616698
Mg(OH) ₂	br	-793054	-792766	-791664	-794419	-791785	-798756	-798205	-806229	-805380
MgF ⁺	br	-743498	-738693	-738961	-733334	-734421	-729657	-730988	-727612	-730006
MgF ₂	br	-1034496	-1033461	-1032422	-1033645	-1030984	-1034187	-1033057	-1036703	-1035947
MgOHCl	ut	-689887	-699112	-694756	-715561	-701689	-729933	-719772	-746378	-731355
MgCl ⁺	br	-589042	-587953	-586682	-586446	-583246	-584316	-583036	-583210	-581893
MgCl ₂	br	-720275	-727008	-722797	-735533	-723920	-739737	-733019	-744703	-735953
MgSO ₄	br	-1211173	-1208633	-1206824	-1203934	-1199151	-1197737	-1196130	-1192608	-1190946
MgHSO ₄ ⁺	br	-1215049	-1218437	-1215870	-1224815	-1218212	-1231452	-1228319	-1240989	-1237169
MgNO ₃ ⁺	br	-569799	-574429	-572136	-581290	-574912	-587430	-584141	-595423	-591095
MgPO ₄ ⁻	br	-1496762	-1478208	-1480407	-1448681	-1457104	-1419610	-1427927	-1390909	-1403981
MgHPO ₄	br	-1557677	-1551209	-1550722	-1541217	-1541248	-1531294	-1533314	-1522730	-1526875
MgH ₂ PO ₄ ⁺	br	-1589331	-1589648	-1587496	-1591007	-1585699	-1592413	-1590262	-1596224	-1593864
MgCO ₃	br	-998978	-991529	-991857	-979801	-981774	-968409	-971447	-957790	-963112
MgHCO ₃ ⁺	br	-1045891	-1047068	-1045324	-1049668	-1044857	-1052623	-1050478	-1057686	-1054834
MgSiO ₃	br	-1408038	-1398462	-1400089	-1381623	-1390099	-1370215	-1380264	-1362688	-1378635
MgHSiO ₃ ⁺	br	-1473536	-1469905	-1469848	-1464317	-1466109	-1462914	-1466499	-1465514	-1471336
MgAlO ₂ ⁺	br	-1290397	-1281275	-1281175	-1269369	-1270196	-1259406	-1261689	-1251816	-1255980
Ca ²⁺	sh	-552790	-548308	-549943	-541282	-546530	-536202	-540652	-531529	-538171
CaOH ⁺	br	-716616	-716764	-716923	-716935	-717902	-718790	-720540	-721983	-724601
Ca(OH) ₂	br	-875934	-879097	-878237	-883409	-881911	-889481	-890288	-897792	-899135
CaF ⁺	br	-838422	-838675	-838729	-839015	-839432	-839777	-840719	-841307	-843157
CaF ₂	br	-1123940	-1127290	-1126228	-1131899	-1129324	-1135747	-1134959	-1140691	-1140537
CaCl ⁺	br	-682670	-686626	-585061	-691370	-687172	-694169	-692183	-697132	-694777
CaCl ₂	br	-811717	-823355	-818974	-837290	-825178	-845676	-838734	-853955	-844922
CaSO ₄	br	-1309236	-1312044	-1308940	-1313585	-1307814	-1312327	-1310014	-1311268	-1308567
CaHSO ₄ ⁺	br	-1312941	-1321983	-1318035	-1335190	-1327245	-1347271	-1343099	-1361399	-1356019
CaNO ₃ ⁺	br	-667691	-677937	-675273	-691555	-683878	-703074	-698788	-715593	-709770
CaPO ₄ ⁻	br	-1593684	-1580203	-1582184	-1556404	-1564139	-1531798	-1539709	-1506088	-1519200
CaHPO ₄	br	-1655055	-1653958	-1653169	-1650260	-1649267	-1645304	-1646593	-1640849	-1643916
CaH ₂ PO ₄ ⁺	br	-1687223	-1693202	-1690666	-1701404	-1694746	-1708267	-1705069	-1716682	-1712749
CaCO ₃	br	-1099724	-1097554	-1097606	-1091946	-1092999	-1085367	-1087774	-1078700	-1083101
CaHCO ₃ ⁺	br	-1145666	-52467	-1150350	-1161839	-1155720	-1170186	-1167036	-1179787	-1175428
CaSiO ₃	br	-1505302	-1501120	-1502439	-1490618	-1498045	-1484216	-1493509	-1480837	-1495666
CaHSiO ₃ ⁺	br	-1567678	-1569723	-1569279	-1571009	-1571434	-1575088	-1577609	-1582318	-1586541
CaAlO ₂ ⁺	br	-1388288	-1384851	-1384361	-1379833	-1379284	-1375365	-1376577	-1372418	-1374970
Fe ²⁺	sh	-91504	-83359	-85522	-71618	-78581	-62852	-68592	-54869	-63379
FeOH ⁺	br	-275536	-272680	-273180	-269381	-271323	-268656	-270981	-269661	-273026

Таблица 2.3 (продолжение)

Компоненты водного раствора		Температура и давление существования водного раствора								
		25 °C, 0,1 МПа	100 °C, н.п.	100 °C, 100 МПа	200 °C, н.п.	200 °C, 300 МПа	300 °C, 100 МПа	300 °C, 300 МПа	400 °C, 200 МПа	400 °C, 500 МПа
FeO	br	-212211	-206963	-208140	-199137	-203769	-194387	-199314	-191318	-198757
HFeO ₂ ⁻	br	-383229	-378885	-379642	-371204	-375745	-367118	-373396	-365568	-375329
FeF ⁺	br	-381360	-378638	-379026	-375568	-376924	-373802	-375284	-373195	-375740
FeCl ⁺	br	-221881	-222936	-221768	-223833	-220834	-223718	-222523	-224154	-222884
FeOHCl	ut	-416650	-421860	-419351	-429057	-422310	-435078	-431698	-442572	-438086
FeHS ⁺	br	-113785	-115898	-114382	-118910	-114800	-121219	-119268	-124632	-122219
Fe(HS) ₂	br	-118657	-129573	-124791	-144588	-131040	-155526	-147464	-167857	-156997
FeSO ₄	br	-848521	-848133	-846424	-845853	-841261	-841683	-840152	-838109	-836481
FeHSO ₄ ⁺	br	-852397	-858006	-855520	-866933	-860444	-875713	-872581	-886922	-883019
FeNO ₃ ⁺	br	-207147	-213990	-211780	-223386	-217131	-231656	-228377	-241309	-236910
FeH ₂ PO ₄ ⁺	br	-1226679	-1229217	-1227146	-1233125	-1227931	-1236674	-1234525	-1242158	-1239714
FeHPO ₄	br	-1195025	-1190717	-1190327	-1183158	-1183372	-1175275	-1177363	-1168279	-1172445
FePO ₄ ⁻	br	-1134281	-1117818	-1120134	-1090594	-1099277	-1063447	-1071907	-1035588	-1049407
FeCO ₃	br	-646486	-641174	-641606	-631836	-634018	-622445	-625577	-613356	-618737
FeHCO ₃ ⁺	br	-683239	-686629	-684968	-691764	-687076	-696850	-694714	-703571	-700649
FeSiO ₃	br	-1045386	-1038306	1039936	-1024538	-1032819	-1015736	-1025487	-1010351	-1025745
FeHSiO ₃ ⁺	br	-1106466	-1105063	-1105085	-1102040	-1103937	-1102792	-1106370	-1107078	-112803
FeAlO ₂ ⁺	br	-927744	-920851	-920830	-911509	-912442	-903703	-905979	-897798	-901865
Mn ²⁺	sh	-230538	-225367	-227025	-17859	-223392	-213008	-217799	-209124	-216306
MnOH ⁺	br	-407265	407221	-407262	-407850	-408544	-410771	-412322	-415601	-417911
MnO	br	-341028	-338470	-339223	-334341	-37862	-333031	-337316	-333578	-340171
HMnO ₂ ⁻	br	-506282	-502830	-503672	-495442	-500894	-491770	-499362	-490774	-502750
MnF ⁺	br	-519823	-519907	-519837	520750	-520867	-522617	-523333	-525822	-527326
MnCl ⁺	br	-361029	-366951	-363308	-369878	-365570	-373498	-371470	-377850	-375435
MnHS ⁺	br	-252820	-257798	-252808	-264841	-259422	-270885	-268102	-278214	-274655
MnSO ₄	br	-985900	-988378	-986195	-990128	-984228	-989694	-987331	-990036	-987262
MnHSO ₄ ⁺	br	-991260	-999789	-996814	-1012847	-1004989	-1025453	-1021430	-1040670	-1035529
MnNO ₃ ⁺	br	-346010	-355766	-353069	-369278	-361663	-381361	-377199	-395008	-389386
MnPO ₄ ⁻	br	-1272916	-1259266	-1261123	-1235970	-1243405	-1212468	-1220155	-1188434	-1201199
MnHPO ₄	br	-1333774	-1332332	-1331468	-1328803	-1327709	-1324656	-1325921	-1321576	-1324596
MnH ₂ PO ₄ ⁺	br	-1365542	-1371000	-1368440	-1379039	-1372476	-1386413	-1383374	-1395905	-1392224
MnCO ₃	br	-781924	-779464	-779426	-774126	-775017	-768445	-770761	-763246	-767508
MnHCO ₃ ⁺	br	-822045	-828348	-826199	-837599	831550	-846497	-843480	-857213	-853068
Na ⁺	sh	-261881	-266668	-266591	-274165	-273494	-282870	-282626	-292756	-292319
NaOH	br	-418116	-424273	-423554	-432798	-431512	-442953	-443554	-455153	-456243
NaF	br	-537923	-544132	-543324	-552726	-550949	-561698	-561547	-572143	-572556
NaCl	br	-388890	-399671	-397082	413739	-406711	-425700	-422007	438543	-433787
NaBr	br	-358174	-370782	-367479	-387305	-378296	-401046	-395979	-415741	-409017
NaSO ₄ ⁻	br	-101590	1019751	-1016956	-1028411	-1021117	-1034336	-1031589	-1041162	-1038053
NaHSO ₄	br	-1016838	-1033190	-1028995	-1057213	-1045552	-1079783	-1073047	-1105133	-1096010
NaNO ₃	br	-369361	-386795	-382920	-410998	-399742	-432800	-426083	-456333	-446975
NaPO ₄ ²⁻	br	-1288676	-1278657	-1280482	-1258390	-1266737	-1237796	-1247329	-1216753	-1232676
NaHPO ₄ ⁻	br	-1354557	-1358849	-1357358	-1362333	-1359784	-1364634	-1365447	-1368556	-1370121
NaH ₂ PO ₄	br	-1391233	-1404545	-1400757	-1423608	-1413208	-1440997	-1435211	-1460675	-1452958
NaCO ₃ ⁻	br	-797398	-800367	-799788	-801462	-801242	-801715	-803921	-802569	-806926
NaHCO ₃	br	-847280	-861276	-857945	-881247	-871541	-899889	-894300	-920517	-912610
NaSiO ₃ ⁻	br	-1204918	-1206202	-1206797	-1203026	-1208811	-1204010	-1212744	-1208712	-1222938
NaHSiO ₃	br	-1276181	-1285598	-1283890	-1297815	-1294455	-1312486	-1312377	-1331043	-1331418
NaAlO ₂	br	-1092299	-1096302	-1094529	-1102346	-1097935	-1108586	-1107092	-1117083	-1115670
K ⁺	sh	-282462	-290158	-289044	-300741	-297256	-310749	-308532	-321179	-317797

Таблица 2.3 (окончание)

Компоненты водного раствора	Температура и давление существования водного раствора									
	25 °С, 0,1 МПа	100 °С, н.п.	100 °С, 100 МПа	200 °С, н.п.	200 °С, 300 МПа	300 °С, 100 МПа	300 °С, 300 МПа	400 °С, 200 МПа	400 °С, 500 МПа	
KOH	-437099	-445752	-444202	-456581	-452945	-467343	-466420	-479384	-478232	
KF	-559760	-568450	-566815	-579318	-575209	-587583	-587214	-599132	-597330	
KCl	-403763	-417147	-413697	-433721	-424224	-446471	-441137	-4593370	-452157	
KBr	-387146	-402380	-398209	-421453	-409858	-436021	-429288	-450777	-441590	
KSO ₄ ⁻	-1031487	-1042235	-1038583	-1053373	-1043625	-1060059	-1055688	-1066883	-1061376	
KHSO ₄	-1031939	-1051040	-1045943	-1077845	-1063550	-1101447	-1092912	-1127067	-1115273	
KNO ₃	-392682	-412841	-408071	-439783	-425919	-462578	-454087	-486343	-474353	
KPO ₄ ²⁻	-1308287	-1300702	-1301714	-1282624	-1288689	-1262535	-1270609	-1241227	-1255013	
KHPO ₄	-1374453	-1381341	-1378991	-1387316	-1382306	-1390543	-1389573	-1393898	-1394082	
KH ₂ PO ₄	-1411415	-1427475	-1422785	-1449320	-1436286	-1467742	-1460157	-1487690	-1477302	
KCO ₃	-817180	-822576	-821186	-825845	823353	-826589	-827346	-827167	-829400	
KHCO ₃	-867404	-884133	-879905	-906857	-894535	-926507	-919135	-947379	-936827	
KSiO ₃	-1224814	-1228716	-1228446	-1228076	-1231374	-1229873	-1236950	-1234625	-1246401	
KHSiO ₃	-1296802	-1308944	-1306340	-1323900	-1317932	-1339351	-1337682	-1358353	-1356096	
KAlO ₂	-1112481	-1119247	-1116568	-1128102	-1121040	-1135401	-1132091	-1144194	-1140083	

Примечание: ut – [Борисов, Шваров, 1992]; sh – [Johnson et al., 1992; Sverjensky et al., 1997]; br – [Рыженко и др., 1990]; н.п. – насыщенный пар.

минералов. На основе принципа локальных равновесий неравновесную в целом гидрогеохимическую систему можно разделить на участки, для которых в данный момент выполняются условия химического равновесия. Такие отдельные участки системы находятся друг с другом в неравновесных соотношениях, что означает в целом неравновесность крупных гидрогеохимических систем.

Вероятность существования частичных и локальных равновесий различна в гомогенных и гетерогенных системах. Скорости химических реакций и физических процессов (диффузии, конвекции) в водных растворах велики, и гомогенные водные системы релаксируют к химическому равновесию при изменении внешних условий быстро. Так, растворенные формы углекислоты (карбонатные системы) релаксируют к равновесному состоянию практически мгновенно. Углекислые воды, поднимаясь к поверхности, теряют $\text{CO}_2(\text{св})$ и изменяют величину pH в течение нескольких часов. Окислительно-восстановительные химические реакции в водных растворах также достаточно быстрые, чтобы система релаксировала к равновесному состоянию за несколько часов (дней). Например, окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} кислородом воздуха приводит к осаждению гидроксида Fe^{3+} при выходе на поверхность железосодержащих вод. В гомогенных газовых системах скорости химических реакций между компонентами часто протекают медленно. Так, метан или азот не окисляются кислородом воздуха в условиях земной поверхности без участия специфических бактерий.

Более сложными являются гетерогенные системы с межфазовыми взаимодействиями, в частности системы порода–вода. Однако и в них существуют частичные и локальные равновесия. Достижению этих равновесий способствуют уменьшение скорости фильтрации подземных вод и увеличение времени контакта водного раствора и минералов пород при неизменных внешних условиях.

Коры выветривания – пример приближения к равновесному состоянию. В системе штупф алюмосиликатной породы–вода существуют неравновесность между водным раствором и первичными минералами породы и одновременно равновесие между водным раствором и вторичными гипергенными новообразованиями, развивающимися по первичным минералам. Из раствора, неравновесного к первичным минералам породы, в определенный момент времени образуются те минералы, с которыми (в соответствии с принципом частичного равновесия) равновесен водный раствор. Это означает, что в результате реакции между первичными минералами и водным раствором возникли минералы, неравновесные с исходными первичными минералами. Их сосуществование обусловлено очень низкой скоростью взаимодействия между твердыми веществами. Изменение химического состава раствора будет продолжаться до тех пор, пока вся система штупф алюмосиликатной породы–вода не достигнет равновесия. При этом либо все первичные минералы перейдут во вторичные, либо вода исчезнет как фаза. Длительность водообмена в гидрогеологических структурах определяет возникновение в них крупных полей, в пределах которых выполнялись принципы частичного равновесия.

Итак, природные гидрогеохимические системы (водный раствор + минералы, контактирующие с водным раствором) находятся в состоянии приближения к равновесию и формируют минеральную ассоциацию, равновесную с водным раствором. Достижение равновесия нарушается, во-первых, из-за перемещения водной фазы на контакт с другой минеральной ассоциацией, во-вторых, в результате смешения с другими водными растворами, в-третьих, из-за изменения внешних параметров существования системы (температуры, общего давления, парциальных давлений газов).

Отметим следующие принципы использования методов равновесной термодинамики для познания и прогноза гидрогеохимических процессов и явлений.

1. Расчеты, основанные на методах равновесной химической термодинамики, играют роль ориентира при гидрогеохимических исследованиях. Они помогают устанавливать возможность протекания различных гидрогеохимических процессов в конкретных гидрогеохимических ситуациях, но оставляют открытым вопрос о полноте их реализации. Результаты расчетов могут быть использованы в гидрогеохимии только для вероятностного прогнозирования процессов и явлений.

2. Все выводы, сделанные на основе методов химической термодинамики, необходимо оценивать и проверять по результатам конкретных полевых и экспериментальных исследований. Основным критерий правильности выводов из термодинамических построений – подтверждение их в природе.

3. Современные гидрогеохимические исследования должны быть основаны на синтезе термодинамического моделирования и классических полевых наблюдений и измерений.

2.4. Термодинамические характеристики физико-химических процессов в гидрогеохимических системах

Для гидрогеохимических систем активность компонента водного раствора – это термодинамическая концентрация, та величина, которая заменяет концентрацию в уравнениях константы равновесия (закона действующих масс). В таком случае выражение для константы равновесия (2.8) в терминах активности записывается в форме

$$K^{\circ} = a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b = \{ [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \} \times \{ \gamma_C^c \gamma_D^d / \gamma_A^a \gamma_B^b \} = K \{ \gamma_C^c \gamma_D^d / \gamma_A^a \gamma_B^b \}, \quad (2.61)$$

где K° – термодинамическая константа равновесия (2.8), a_i – активность компонента i ; γ_i – коэффициент активности компонента i ; $[i]$ – концентрация компонента i . Верхний индекс “о” указывает, что K° – величина термодинамической константы равновесия; K – концентрационная константа равновесия, она зависит от состава системы.

Концентрационные константы равновесия гидрогеохимических систем, рассмотренные в разделе 2.1.2, после их записи через активности (активные концентрации, летучести) компонентов растворов и индивидуальных веществ есть термодинамические константы равновесия и не зависят от состава системы при данных температуре и давлении. Термодинамическая константа равновесия реакций определяется из экспериментальных измерений или рассчитывается по величине изменения стандартной свободной энергии Гиббса $\Delta G_{T,P}^{\circ}$ при реакции

$$\begin{aligned} -RT \ln K_{T,P}^{\circ} \text{ реакции} &= \Delta G_{T,P}^{\circ} \text{ реакции} = \Sigma \Delta g_{T,P}^{\circ} \text{ исходных веществ} - \\ &- \Sigma \Delta g_{T,P}^{\circ} \text{ продуктов реакции} = \Delta H_{(298,P)}^{\circ} \text{ реакции} + \int \Delta C_P^{\circ} \text{ реакции } dT - \\ &- T(\Delta S_{(298,P)}^{\circ} \text{ реакции}) + \int \Delta C_P^{\circ} \text{ реакции } d \ln T, \end{aligned} \quad (2.62)$$

где $\Delta g_{T,P}^{\circ}$ – стандартная свободная энергия Гиббса участников реакции при температуре T и давлении P ; $\Delta H_{(298,P)}^{\circ}$ – изменение стандартной энтальпии при 25 °C и давлении P ; $\Delta S_{298,P}^{\circ}$ – изменение стандартной энтропии при 25 °C и

Рис. 2.4. Сравнение экспериментальных величин (1) и величин $pK^{\circ} = -\ln K^{\circ}/2,303$, рассчитанных по уравнению (2.65) при допущениях: $\Delta C_p^{\circ} = 0$ (2), $\Delta C_p^{\circ} = \Delta C_{p298}^{\circ}$ (3), $\Delta C_p^{\circ} = (\Delta C_{p298}^{\circ}/298)T$ (4), а также по правилу Питцера (5), по [Рыженко, 1981]

давлении P ; $\Delta G_{T,P}^{\circ}$ – температурная зависимость изменения стандартной теплоемкости при реакции; интегрирование ведется от 298,15 К до T . Величины указанных термодинамических функций приведены в термодинамических базах данных [Наумов и др., 1971; Johnson et al., 1992; Holland, Powell, 1998; Swerjensky et al., 1997].

Из уравнения (2.62) следует выражение для температурной зависимости K° :

$$-\ln K_T^{\circ} \text{ реакции} = \Delta H_{(298,P)}^{\circ} / RT - \Delta S_{298}^{\circ} / R + \left(\int \Delta C_p^{\circ} dT - T \int \Delta C_p^{\circ} d \ln T \right) / RT. \quad (2.63)$$

Как видно, температурная зависимость констант гидрогеохимических процессов определяется величинами $\Delta H_{(298,P)}^{\circ}$ реакции (стандартной энтальпии при 25 °С), ΔS_{298}° реакции (стандартной энтропии при 25 °С) и температурной зависимостью изменения стандартной теплоемкости: ΔC_p° реакции = ΣC_p° продукты реакции – ΣC_p° исходные вещества (подынтегральные выражения).

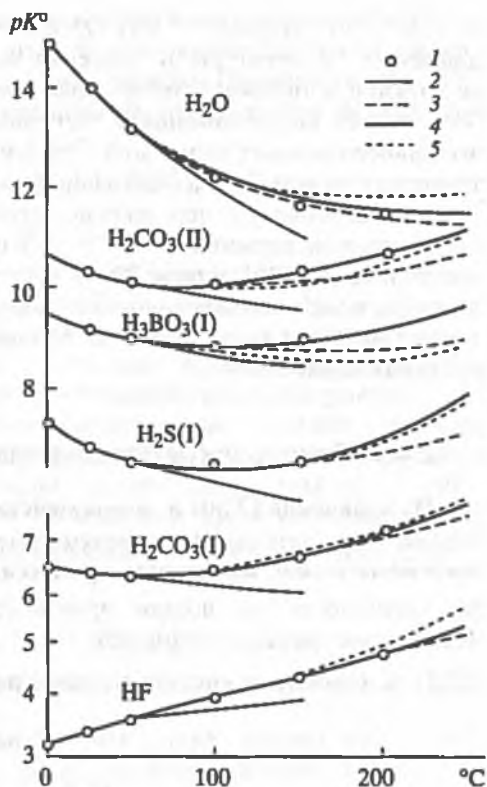
Для небольшого интервала температур, когда подынтегральные выражения численно существенно меньше энтальпийного и энтропийного термов уравнения (2.63) и при $-\Sigma C_p^{\circ} \rightarrow 0$, $\ln K^{\circ}$ линейно изменяется обратно температуре (1/T):

$$-\ln K^{\circ} \text{ реакции} = \Delta H_{298}^{\circ} / RT - \Delta S_{298}^{\circ} / R. \quad (2.64)$$

При постоянстве величины ΔC_p° реакции интегрирование уравнения (2.63) приводит к выражению

$$-\ln K_T^{\circ} \text{ реакции} = \Delta H_{298}^{\circ} / RT - \Delta S_{298}^{\circ} / R + \Delta C_p^{\circ} [1 - (T/596,3) - 149,1/T]R, \quad (2.65)$$

которое широко использовалось в геохимии для расчета термодинамических констант равновесий комплексобразования и окислительно-восстановительных, произведения растворимости твердых веществ и констант Генри для газов в интервале 25–150 °С. Для больших интервалов температуры и давления необходимо более точное описание температурной зависимости ΔC_p° реакций (рис. 2.4). В настоящее время это возможно осуществить, используя коэффициенты



НКФ-модели (см. раздел 2.1.4). Однако всегда существует вопрос, в сколь широком диапазоне температуры и давления коэффициенты НКФ-модели обеспечивают возможность оценки констант равновесий? Ведь коэффициенты НКФ-модели, полученные аппроксимацией экспериментальных данных, несут погрешности экспериментальных измерений. Эти погрешности тем больше влияют на характер температурной и барической зависимостей рассчитываемых термодинамических свойств компонента, чем дальше интервал экстраполяции от термобарических параметров эксперимента. Наглядный пример – сравнительная оценка константы диссоциации HCl^0 [Гричук, 2000]. Альтернативным и дополняющим НКФ-модель является поиск закономерностей изменения констант равновесия для основных типов физико-химических процессов, протекающих в гидрогеохимических системах земной коры.

2.4.1. Электролитическая диссоциация (комплексобразование)

Из уравнения (2.50) и закона действующих масс для равновесия электролитической диссоциации (комплексобразования) вытекает выражение для термодинамической константы процесса электролитической диссоциации. В терминах активности (a_i) ионное произведение воды $K_w^0 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^-}$ и термодинамические константы устойчивости CaCl^+ и CaCl_2^0 комплексных частиц (см. раздел 2.2.2) не зависят от состава водного раствора:

$$K^0 = a_{\text{CaCl}^+} / a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}, \quad (2.66)$$

$$K^0 = a_{\text{CaCl}_2^0} / a_{\text{CaCl}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}. \quad (2.67)$$

Для реакции электролитической диссоциации (комплексобразования) во всем интервале температур и давлений, существующих в земной коре, нами была предложена BR-модель электролитической диссоциации растворенных в воде веществ [Рыженко, 1974; Брызгалин, Рафальский, 1982], основанная на представлении изменения стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG^0) при реакции ступенчатой диссоциации

$$CL_n = CL_{n-1} + L = CL_{n-2} + 2L = \dots \quad (2.68)$$

в виде суммы некулоновского и кулоновского вкладов:

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{\text{искул}}^0 + \{e^2 N / \epsilon_{T,P}\} [ZZ/a]_{\text{эф}}, \quad (2.69)$$

$$pK_{T,P}^0 = \text{const} + 72576 [ZZ/a]_{\text{эф}} / (T\epsilon_{T,P}), \quad (2.70)$$

где e – заряд электрона; N – число Авогадро; $\epsilon_{T,P}$ – диэлектрическая проницаемость воды при температуре T и давлении P ; $[ZZ/a]_{\text{эф}}$ – эффективный параметр диссоциации, определяемый зарядами центрального иона Z_C , лиганда Z_L и расстоянием между ними a , а также поляризационными свойствами ионов, дипольным моментом и поляризационными свойствами молекул воды, типом координационного многогранника, образованного лигандами (и молекулами воды) вокруг центрального иона C . Геометрия многогранника учитывается введением величины коэффициента Q , которая равна: CL_0 0; CL_2 0,5; CL_3 1,732; CL_4 3,674; CL_5 6,476; CL_6 9,985; CL_8 19,662. Полный кулоновский вклад BR-модели яв-

ляется суммой ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных ближнего и дальнего взаимодействий центрального иона C и окружающих его лигандов L и молекул воды, иона L и окружающих его молекул воды [Рыженко и др., 1985]. В упрощенном виде для ступенчатой диссоциации электролитов можно записать

$$[ZZ/a]_{\text{эф}} = (Z_C Z_L + \Delta Q Z_L^2) \rho^{1/5} / a + (\alpha_L L C^2 + \alpha_C Z_L^2) \rho^{4/5} / 2a^4 + \Delta Q \alpha_L^2 \rho^{7/5} / a^7, \quad (2.71)$$

где ΔQ – разность коэффициентов Q для двух последовательно диссоциирующих комплексов ($CL_2 = CL + L$, $\Delta Q = -0,500$; $CL_3 = CL_2 + L$, $\Delta Q = -1,232$ и т.д.), α – поляризуемость ионов, ρ – плотность воды при температуре T и давлении P .

Из уравнений (2.68–2.71) вытекают следующие возможности применения BR-модели для восполнения недостающей экспериментальной информации.

1. Интерполяция стандартных величин констант диссоциации для неисследованных ступеней диссоциации в предположении постоянства некулоновского вклада для всех ступеней диссоциации данного электролита при постоянных температуре и давлении. При 25 °C и 0,1 МПа константы последовательных ступеней диссоциации (pK_{298}°) отличаются кулоновскими вкладами при последовательном изменении ΔQ (уравнение 2.71):

$$pK_n^\circ - pK_{n-1}^\circ = 72\,576 \{ [ZZ/a]_{\text{эф}(n)} - [ZZ/a]_{\text{эф}(n-1)} \} / T \epsilon_{T,P} = 3,107 \{ [ZZ/a]_{\text{эф}(n)} - [ZZ/a]_{\text{эф}(n-1)} \}. \quad (2.72)$$

Аппроксимацией экспериментальных данных [Smith, Martell, 1978; Turner et al., 1981] определены величины некулоновского вклада в энергию диссоциации многоступенчатых комплексов металлов и оптимальное расстояние сближения a в выражении $[ZZ/a]_{\text{эф}}$ (уравнения 2.69 и 2.72). Параметр a рассматривался как сумма полученного аппроксимацией радиуса аниона и кристаллохимических радиусов ионов металлов (табл. 2.4) с учетом их координации [Shannon, 1976]. В качестве примера в табл. 2.5 представлены экспериментальные и модельные величины констант диссоциации сульфатов металлов при 25 °C и 0,1 МПа. Результаты аппроксимации констант ступенчатой диссоциации металлов с другими лигандами [Рыженко и др., 1990] будут приведены в главе 3.

2. Экстраполяция констант диссоциации растворенных в воде электролитов в области повышенных температуры и давления возможна, если предположить постоянство некулоновского вклада процесса диссоциации данного электролита в область температур и давлений, присущих земной коре. В этом случае изменение константы диссоциации при изменении температуры и давления описывается выражением

$$pK_{T,P}^\circ - (298,15/T) pK_{298}^\circ + 72\,576/T (1/\epsilon_{T,P} - 0,01276) [ZZ/a]_{\text{эф}}. \quad (2.73)$$

При наличии экспериментальной информации о значениях pK° диссоциации в некотором диапазоне температур и давлений [Рыженко, 1981] решением обратной задачи вычисляется “экспериментальная” величина $[ZZ/a]_{\text{эф}}$, которая тем достовернее, чем шире экспериментальный диапазон температуры и давления. При отсутствии экспериментальных данных для конкретного комплекса используется величина $[ZZ/a]_{\text{эф}}$ с радиусами ионов, представленных в табл. 2.4.

Проверкой пригодности BR-модели для экстраполяции констант электролитической диссоциации в область повышенных температур и давлений является

Таблица 2.4

Радиусы ($r_c \cdot 10^{-8}$ см) и поляризуемость новов ($\alpha_c \cdot 10^{-24}$ см³) [Рыженко и др., 1985]

Тип инертного газа			Тип d^{10} оболочки			Тип d и f оболочки			Тип d оболочки			Анионы		
ион	α_c	r_c	ион	α_c	r_c	ион	α_c	r_c	ион	α_c	r_c	ион	α_c	r_c
H ⁺	-0,21	0,00										OH ⁻	2,04	1,37
Li ⁺	-0,13	0,59										F ⁻	1,03	1,33
Na ⁺	0,08	1,02										Cl ⁻	3,59	1,81
K ⁺	0,90	1,38	Cu ⁺	0,43	0,77							Br ⁻	5,02	1,96
Rb ⁺	1,50	1,52	Ag ⁺	1,90	1,15				Mn ²⁺	0,55	0,83	I ⁻	7,62	2,20
Cs ⁺	2,59	1,67	Au ⁺	2,05	1,37	Tl ⁺	4,0	1,50	Fe ²⁺	0,48	0,78			
						Hg ⁺	3,5	1,19	Co ²⁺	0,51	0,75	S ²⁻	8,47	1,84
Be ²⁺	-1,0	0,27			N				i ²⁺	0,30	0,69	Se ²⁻	10,6	1,98
Mg ²⁺	-0,70	0,57							Cu ²⁺	0,15	0,73	Te ²⁻	14,6	2,21
Ca ²⁺	0,28	1,00	Zn ²⁺	0,24	0,74	Ge ²⁺	-	0,52						
Sr ²⁺	0,75	1,18	Cd ²⁺	0,92	0,95	Sn ²⁺	-	0,88				BO ₃ ³⁻	(5,2)	2,81
Ba ²⁺	1,73	1,35	Hg ²⁺	2,20	1,02	Pb ²⁺	3,48	1,19	V ³⁺	-	0,59	CO ₃ ²⁻	4,81	2,72
					M				Cr ³⁺	-	0,55	NO ₃ ⁻	4,37	2,70
Al ³⁺	-1,0	0,39							n ³⁺	-	0,58	SO ₃ ²⁻	(6,5)	3,17
												BrO ₃ ⁻	(6,5)	3,05
Sc ³⁺	-	0,54	Ga ³⁺	-	0,47	As ³⁺	-	0,54	Fe ³⁺	1,13	0,55	IO ₃ ⁻	7,71	3,22
Y ³⁺	-	0,88	In ³⁺	0,12	0,80	Sb ³⁺	-	0,76						
La ³⁺	-	1,03			B							SiO ₄ ⁴⁻	5,30	3,06
						i ³⁺	-	0,90				PO ₄ ³⁻	(5,5)	2,97
Si ⁴⁺	-	0,26			M				n ⁴⁺	-	0,39	SO ₄ ²⁻	5,83	2,92
Ti ⁴⁺	-	0,42	Ge ⁴⁺	-	0,39	U ⁴⁺	-	0,70				WO ₄ ²⁻	(12)	3,22
Zr ⁴⁺	-	0,55	Sn ⁴⁺	-	0,50	Th ⁴⁺	-0,78							
Hf ⁴⁺	-	0,54										ClO ₄ ⁻	-	3,59

Таблица 2.5

Значения pK_n^0 ступенчатой диссоциации сульфатов при 25 °C и 0,1 МПа ($r_{SO_4^{2-}} = 3,56 \text{ \AA}$; $pK_{\text{некул}}^0 = -0,48$)

Ион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	Ион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0
Li ⁺	0,98/0,64	-0,45	-	-	In ³⁺	4,01/3,86	2,58/1,57	0,49/0,09	-
Na ⁺	0,90/0,70	-0,46	-	-	Ge ⁴⁺	6,40	4,80	2,46	0,19
K ⁺	0,80/0,85	-0,46	-	-	Sn ⁴⁺	6,16	4,61	2,34	0,14
Rb ⁺	0,76	-0,45	-	-	Hg ⁺	0,89	-0,43	-	-
Cs ⁺	0,74	-0,45	-	-	Tl ⁺	0,80/1,37	-0,43	-	-
Be ²⁺	2,73/2,04	1,18/1,52	-1,10/-0,48	-	Ge ²⁺	2,69	1,17	-	-
Mg ²⁺	2,51/2,23	1,06	-	-	Sn ²⁺	2,41	1,01	-	-
Ca ²⁺	2,33/2,31	0,97	-	-	Pb ²⁺	2,25/2,75	0,94/1,76	-	-
Sr ²⁺	2,22/2,55	0,91	-	-	As ³⁺	4,35	2,82	0,59	-
Ba ²⁺	2,13/2,16	0,86/1,04	-	-	Sb ³⁺	4,06	2,62	0,50	-
Al ³⁺	4,32	2,80	0,57	-	Bi ³⁺	3,91/4,09	2,51/3,02	0,46/-0,78	-
Sc ³⁺	4,35/4,40	2,82/1,97	0,59	-	U ⁴⁺	5,68/7,54	4,21/4,47	2,16	0,06
Y ³⁺	3,92/3,47	2,52/1,83	0,46	-	Th ⁴⁺	5,64/7,34	4,20/4,38	2,08	0,03
La ³⁺	3,77/3,64	2,41/1,65	0,43	-	V ³⁺	4,28	2,77	0,56	-
Ti ⁴⁺	6,33	4,75	2,43	0,17	Cr ³⁺	4,33/4,61	2,81	0,58	-
Zr ⁴⁺	6,06/7,79	4,53/4,80	2,29/0,90	0,12	Mn ²⁺	2,45/2,26	1,04	-	-
Hf ⁴⁺	6,05/7,16	4,53/4,47	2,29	0,12	Fe ²⁺	2,20/2,20	0,96	-	-
Cu ⁺	0,98	-0,45	-	-	Co ²⁺	2,51/2,36	1,07	-	-
Ag ⁺	0,88/1,30	-0,44/-0,73	-	-	Ni ²⁺	2,56/2,29	1,09/0,91	-	-
Au ⁺	0,82	-0,45	-	-	Cu ²⁺	2,52/2,36	1,07	-	-
Zn ²⁺	2,52/2,36	1,07/1,27	-/-0,93	-/-3,52	Mn ³⁺	4,29	2,78	0,57	-
Cd ²⁺	2,37/2,45	0,99/0,99	-/-0,35	-/-3,81	Fe ³⁺	4,36/4,04	2,84/1,34	0,61	-
Hg ²⁺	2,53/2,66	1,15/1,20	-	-	Mn ⁴⁺	6,40	4,80	2,46	0,19
Ga ³⁺	4,45	2,89	0,62	-					

Примечание. Слева от черты – расчет, справа – эксперимент [Smith, Martell, 1978; Turner et al., 1981].

Таблица 2.6

Сравнение величин ΔH° диссоциации, установленных по электростатической модели, с экспериментальными, ккал/моль

Вещество	BR-модель	Эксперимент [Smith, Martell, 1978]	Вещество	BR-модель	Эксперимент [Smith, Martell, 1978]
H ₂ O	+13,20	+13,34	NiSO ₄ ⁰	-2,1	-1,5
LiSO ₄ ⁻	-1,3	0	CuSO ₄ ⁰	-2,2	-2,1
NaSO ₄ ⁻	-1,2	11	ZnSO ₄ ⁰	-2,1	-1,5
KSO ₄ ⁻	-1,3	-3,0	CdSO ₄ ⁰	-2,1	-2,3
AgSO ₄ ⁻	-1,5	-1,5	ScSO ₄ ⁺	-2,9	-7,5
TiSO ₄ ⁻	-0,8	+0,2	Sc(SO ₄) ₂ ⁻	-2,2	-5,5
MgSO ₄ ⁰	-2,1	-1,4	Y(SO ₄) ⁺	-2,8	-4,8
CaSO ₄ ⁰	-2,0	-1,6	Y(SO ₄) ₂ ⁻	-2,2	-2,2
MnSO ₄ ⁰	-2,1	-2,1	LaSO ₄ ⁺	-2,7	-4,4
FeSO ₄ ⁰	-2,1	-1,6	La(SO ₄) ₂ ⁻	-2,2	-1,7
CoSO ₄ ⁰	-2,1	-1,4			

вычисление производных энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= 1,987(2897[ZZ/a]_{\text{эф}} - 686,52pK_{298}), \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta V_{298}^\circ &= 8,36[ZZ/a]_{\text{эф}}, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta C_{P,298}^\circ &= 26,7[ZZ/a]_{\text{эф}}, \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}, \\ \Delta \beta_{298}^\circ &= 1,4 \cdot 10^{-4}, \text{ ар}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

В табл. 2.6 показано соответствие экспериментальных и рассчитанных из BR-модели величин энтальпии ΔH_{298}° диссоциации сульфатов металлов. Вычисленные по этой модели величины изменения объема ΔV_{298}° , теплоемкости $\Delta C_{P,298}^\circ$ и сжимаемости $\Delta \beta_{298}^\circ$ приблизительно вдвое (по модулю) меньше, чем таковые для экспериментально изученных веществ [Рыженко, 1981]. Термодинамические константы устойчивости ряда электролитов в интервале температуры 0–200 °С представлены в табл. 2.7. Величины свободной энергии Гиббса $\Delta g_{T,P}^\circ$ комплексов при 25, 100, 200 и 300 °С, давлении 0,1–300 МПа, согласованные с данными НКФ-модели [Shock et al., 1997] для неассоциированных ионов, использовались при моделировании гидрогеохимических процессов (табл. 2.7).

BR-модель электролитической диссоциации (комплексобразования) в водных растворах позволяет оценить формы переноса химических элементов и их изменение в гидрогеохимических системах при изменении температуры и давления. С ростом температуры у сильных электролитов (NaCl, CaCl₂, H₂SO₄ и др.) увеличивается устойчивость, способность находиться в ассоциированной (комплексной) форме, а у слабых (H₂O, H₂CO₃, H₂S и др.) уменьшается (рис. 2.5). По мере повы-

Таблица 2.7

Термодинамические константы устойчивости ($-\lg K^\circ$) электролитов в интервале температур 0–200 °С, при давлении в интервале насыщенного пар воды (н.п.) – 300 МПа

Реакция диссоциации	Температура, °С; давление, МПа						
	0; н.п.	25; н.п.	50; н.п.	100; н.п.	100; 100	200; н.п.	200; 300
$\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$	3,05	3,17	3,37	3,85	3,47	4,99	3,83
$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	-0,46	-0,71	-0,83	-0,81	-1,08	-0,1	-1,27
$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	7,26	6,99	6,84	6,75	6,42	7,06	6,03
$\text{HSO}_3^- = \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	7,12	7,21	7,37	7,83	7,28	8,98	7,53
$\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1,72	1,98	2,30	3,00	2,73	4,47	3,74
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	7,32	7,21	7,18	7,29	6,89	7,87	6,76
$\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12,61	12,32	12,17	12,12	11,58	12,58	11,14
$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	6,57	6,34	6,26	6,38	6,01	7,19	6,21
$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10,62	10,33	10,17	10,08	9,62	10,46	9,16
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	10,34	9,58	9,08	8,50	8,19	8,20	7,13
$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	4,87	4,75	4,74	4,86	4,47	5,49	4,30
$\text{Al}(\text{OH})_4^- = \text{Al}(\text{OH})_3^0 + \text{OH}^-$	8,01	7,39	7,00	6,61	6,36	6,59	5,96
$\text{Al}(\text{OH})_3^0 = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	8,86	8,74	8,66	8,57	8,33	8,61	7,76
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ = \text{AlOH}^{2+} + \text{OH}^-$	8,72	8,65	8,61	8,57	8,21	8,71	7,54
$\text{AlF}_2^+ = \text{Al}^{3+} + \text{F}^-$	7,06	6,98	7,04	7,38	6,87	8,50	6,50
$\text{AlSO}_4^+ = \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	2,71	3,01	3,40	4,26	3,74	6,13	4,49
$\text{Fe}(\text{OH})_4^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{OH}^-$	3,75	4,37	4,81	5,34	5,23	5,66	5,38
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0 = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	8,06	7,67	7,41	7,11	6,83	7,08	6,21
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ = \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^-$	11,05	10,52	10,17	9,80	9,41	9,81	8,58

Таблица 2.7 (окончание)

Реакция диссоциации	Температура, °С; давление						
	0; н.п.	25; н.п.	50; н.п.	100; н.п.	100; 100	200; н.п.	200; 300
$\text{FeSO}_4^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	3,85	4,04	4,33	5,03	4,52	6,65	5,06
$\text{FeOHCl}^0 = \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$	6,48	6,41	6,47	6,79	6,32	7,84	6,36
$\text{Fe}(\text{OH})_3^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + \text{OH}^-$	2,51	2,41	2,35	2,31	2,20	2,39	2,05
$\text{Fe}(\text{OH})_2^0 = \text{FeOH}^+ + \text{OH}^-$	2,93	2,90	2,93	3,06	2,85	3,53	2,87
$\text{FeOH}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$	4,81	4,69	4,66	4,74	4,46	4,94	4,19
$\text{FeCl}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^-$	-0,43	-0,16	0,13	0,70	0,46	1,79	1,05
$\text{FeHS}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	6,14	6,00	5,92	5,88	5,53	6,02	4,92
$\text{FeSO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	2,04	2,20	2,42	2,92	2,59	4,03	3,00
$\text{NaF}^0 = \text{Na}^+ + \text{F}^-$	-1,23	-1,00	-0,77	-0,34	-0,47	0,41	0,00
$\text{NaCl}^0 = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	-0,94	-0,75	-0,57	-0,22	-0,33	0,39	0,05
$\text{NaSO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	0,83	0,92	1,03	1,28	1,12	1,82	1,34
$\text{NaNO}_3^0 = \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$	-0,74	-0,60	-0,46	-0,18	-0,27	0,28	0,02
$\text{NaH}_2\text{PO}_4^0 = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-0,26	-0,16	-0,06	0,14	0,06	0,51	0,27
$\text{NaHPO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	0,51	0,62	0,75	1,03	0,88	1,61	1,14
$\text{NaPO}_4^{2-} = \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	1,27	1,40	1,56	1,92	1,70	2,71	2,01
$\text{NaCO}_3^- = \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	1,26	1,32	1,41	1,63	1,46	2,14	1,63
$\text{NaHCO}_3^0 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	-0,36	-0,26	-0,20	-0,17	-0,18	-0,27	-0,48
$\text{NaSiO}_3^- = \text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	0,51	0,62	0,75	1,02	0,87	1,58	1,12
$\text{NaHSiO}_3^0 = \text{Na}^+ + \text{HSiO}_3^-$	-0,38	-0,27	-0,17	0,04	-0,03	0,43	0,19
$\text{CaOH}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	0,97	1,15	1,36	1,82	1,57	2,79	1,99
$\text{CaF}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$	0,45	0,68	0,94	1,46	1,20	2,52	1,71
$\text{CaCl}_2^0 = \text{CaCl}^+ + \text{Cl}^-$	-0,55	-0,34	-0,12	0,30	0,13	1,09	0,58
$\text{CaCl}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$	-0,56	-0,30	-0,02	0,52	0,31	1,55	0,87
$\text{CaSO}_4^0 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	1,95	2,10	2,30	2,77	2,46	3,81	2,85
$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,63	0,73	0,85	1,12	0,97	1,69	1,21
$\text{CaHPO}_4^0 = \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	2,17	2,30	2,48	2,91	2,61	3,91	2,95
$\text{CaPO}_4^- = \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	3,71	3,87	4,11	4,71	4,25	6,13	4,69
$\text{CaCO}_3^0 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	3,26	3,32	3,45	3,80	3,48	4,72	3,70
$\text{CaHCO}_3^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	0,98	1,05	1,11	1,17	1,08	1,22	0,75
$\text{CaSiO}_3^0 = \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-}$	2,16	2,28	2,46	2,88	2,58	3,84	2,91
$\text{CaHSiO}_3^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HSiO}_3^-$	-0,35	-0,17	0,02	0,39	0,24	1,10	0,63
$\text{MgOH}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	2,19	2,32	2,51	2,96	2,64	3,98	3,00
$\text{MgF}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{F}^-$	1,16	1,36	1,60	2,13	1,84	3,24	2,31
$\text{MgCl}_2^0 = \text{MgCl}^+ + \text{Cl}^-$	-0,21	-0,01	0,20	0,63	0,44	1,44	0,88
$\text{MgCl}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$	0,45	0,66	0,89	1,37	1,13	2,35	1,60
$\text{MgSO}_4^0 = \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	2,07	2,23	2,45	2,96	2,62	4,09	3,05
$\text{MgCO}_3^0 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	2,86	2,98	3,17	6,79	6,32	7,84	6,36
$\text{MgHCO}_3^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	0,78	0,88	0,97	1,08	0,97	1,22	0,71

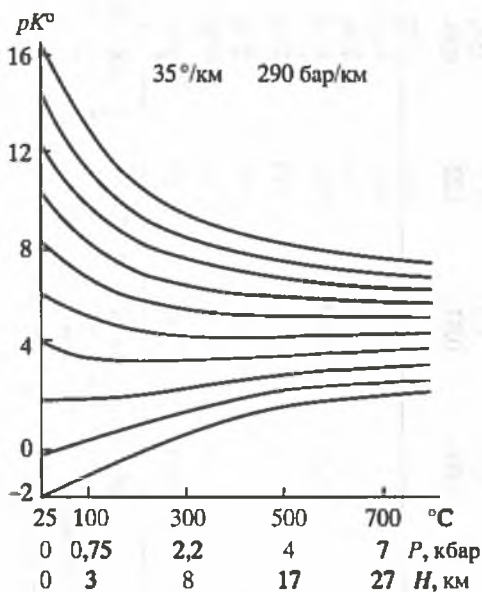


Рис. 2.5. Изменение термодинамических констант диссоциации ($-\lg K^\circ$) электролитов при изменении температуры и давления в земной коре, по [Рыженко, 1981]

шения температуры (и соответственно давления) преобладающими становятся нейтральные и многолигандные комплексные формы, часто смешанного состава [Рыженко и др., 1999].

Экспериментальные исследования кинетики реакций электролитической диссоциации свидетельствуют, что в целом эти реакции являются быстрыми для геологических процессов, поэтому нет необходимости учитывать их кинетику при моделировании гидрогеохимических процессов. Как следствие, величина pH водных растворов соответствует равновесному значению на момент измерения.

2.4.2. Растворение газов – дегазация

Растворение газов в водном растворе происходит благодаря гидратации молекул газа и образованию гидратированных частиц газа, например, $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ (водный раствор). Согласно закону действующих масс в терминах термодинамики при температуре T и общем давлении P активность растворенного в воде газа определяется летучестью газа над раствором:

$$a_i(\text{aq}) = B^0 f_i = m_i \gamma_i(\text{aq}) = B^0 P_i \gamma_i, \quad (2.75)$$

где f_i – летучесть газа в газовой фазе; P_i и γ_i – парциальное давление и коэффициент летучести газа в газовой фазе; $a_i(\text{aq})$ и m_i – активность и концентрация газа i в водной фазе; $\gamma_i(\text{aq})$ – коэффициент активности газа i , растворенного в водной фазе. В уравнении (2.75) форма нейтральной частицы химического состава принимается в качестве компонента растворяющегося газа, ее коэффициент активности $\gamma_i(\text{aq})$ отличается от 1 в минерализованных растворах; B^0 – термодинамическая константа Генри газа (размерность: моляльность/давление). Парциальное давление газа i равно общему давлению газовой смеси P , умноженному на мольную долю газа: $P_i = P N_i$.

При 20–25 °C большинство природных газов и их смесей проявляют свойства почти идеальных газов до давления 0,1 МПа, т.е. коэффициент летучести газа в газовой фазе $\gamma_i \approx 1$. В смесях газов для расчета при давлении $n \cdot 10^2$ МПа используют правило летучести (реальные газы образуют в газовой смеси идеальный раствор) и тогда в уравнения термодинамической константы равновесия (2.75) вместо коэффициента летучести газа в смеси подставляют коэффициент летучести индивидуального газа при температуре и давлении существования смеси. Это правило удовлетворительно выполняется для преобладающего компонента смеси.

При повышении температуры от 0 °C величина термодинамической константы Генри B^0 убывает, а затем увеличивается, проходя через минимум, значение

Таблица 2.8

Термодинамические константы Генри газов ($-\lg B^0$) в интервале 0–200 °С при давлении насыщенного пара воды [Борисов, Шваров, 1992; Sverjensky et al., 1997]

Температура, °С	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂ S
0	3,01	2,66	2,61	1,10	2,97	0,67
25	3,10	2,90	2,85	1,47	3,19	0,99
50	3,14	3,03	3,01	1,70	3,30	1,23
75	3,14	3,09	3,13	1,87	3,34	1,37
100	3,15	3,10	3,25	1,96	3,34	1,47
125	3,06	3,09	3,31	2,03	3,32	1,55
150	2,99	3,04	3,38	2,05	3,27	1,58
175	2,91	2,97	3,45	2,05	3,20	1,60
200	2,82	2,88	3,51	2,02	3,11	1,60

которого зависит от природы газа (табл. 2.8). Основу для расчета величин термодинамической константы Генри для природных газов при температурах и давлениях, присущих гидрогеохимическим процессам, составляют экспериментально определенные величины растворимости газов в воде (глава 1). Скорость растворения газов в воде определяется механизмом процесса растворения, включающим диффузионную стадию отвода растворенного газа от границы раздела газ/водный раствор. Следовательно, в гидрогеохимических системах ионные процессы в водной фазе приходят в равновесие быстрее, чем гетерогенные процессы между водным раствором и газовой фазой. И измеряемая величина рН минеральной воды, открытой к атмосфере, соответствует концентрации CO₂ на момент измерения, а не равновесному значению.

Выше критической точки воды происходит полное смешение водного флюида и газов. Когда температура ниже критической, но давление выше давления насыщенных паров воды, как при сверхкритических параметрах, между газом и водой существует равновесие, выражаемое уравнением (2.75). В этом случае термодинамическая константа B^0 вычисляется по разности стандартных свободных энергий газа в газообразном состоянии (при общем давлении 0,1 МПа при любой температуре) и газа, растворенного в воде при заданных T и P . Влияние общего давления на растворимость газа при докритической температуре описывается уравнением Кричевского–Казарновского [Малинин, 1985].

При растворении газа в водном растворе наблюдается так называемое явление **высаливания (всаливания)**, которое заключается в понижении (повышении) растворимости газа в растворе электролита по сравнению с растворимостью газа в чистой воде (при тех же условиях). Это явление легко объясняется с позиций термодинамики. Активность растворенного газа не зависит от состава водного раствора (при сохранении прочих условий равновесия), и изменение концентрации есть результат изменения величины коэффициента активности растворенного газа γ (уравнение 2.75). Высаливание соответствует значению коэффициента активности более 1, всаливание – менее единицы. Экспериментальные исследования показали, что величина коэффициента активности растворенного газа γ изменяется в пределах $n-10n$ в зависимости от природы газа, температуры (вдали от крити-

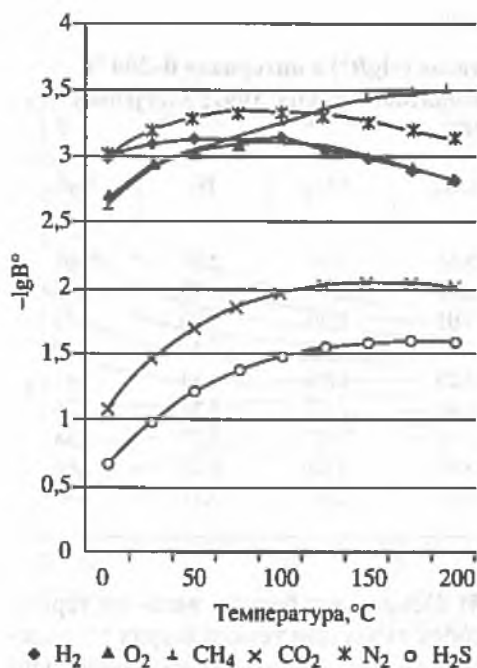


Рис. 2.6. Изменение термодинамических констант Генри ($\lg B^0$) при изменении температуры и давления вдоль кривой насыщенного пара воды

ческой), природы и концентрации электролита. В качестве примера можно сослаться на рис. 1.14, где показано влияние минерализации водного раствора на растворимость метана при различной температуре.

Стандартные парциальные моляльные свободные энергии Гиббса CO₂(св), H₂S(св), CH₄(св), H₂(св), O₂(св), N₂(св) и других растворенных в воде газов [Sverjensky et al., 1997] были использованы для расчета констант Генри природных газов (рис. 2.6), которые служат для определения концентрации растворенного газа в водно-газовом растворе при любых температуре и давлении.

Например, растворимость CO₂(св) при 25 °С, общем давлении 100 МПа и парциальном давлении 40 Па вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2(\text{св}) &= \text{CO}_2(\text{газ}), \\ K^0 &= P_{\text{CO}_2(\text{газ})} \cdot \gamma_{\text{CO}_2} / a_{\text{CO}_2(\text{св})}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Согласно рассматриваемой реакции (2.62) и реакции $-RT \ln K^0 = \Delta g^0 \text{CO}_2(\text{газ}) - \Delta g^0 \text{CO}_2(\text{св}) = -394359 + 38 \cdot 5974 = -8385$ Дж/моль; $K^0 = 3,4 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H₂O Па = = 0,034 моль/кг H₂O/бар. Согласно (2.54) коэффициент летучести газообразной углекислоты для рассматриваемой системы есть γ_{CO_2} при 100 МПа и равен 0,5 [Мельник, 1978]. Активность CO₂(св) = $K^0 = P_{\text{CO}_2(\text{газ})} \cdot \gamma_{\text{CO}_2} = 3,3 \cdot 10^{-7} \cdot 40 \cdot 0,5 = = 6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H₂O = 0,3 мг/кг H₂O. Как видно, активность CO₂(св) отличается в два раза при расчете с учетом и без учета термодинамических свойств CO₂(г) (см. раздел 2.1.3). Дополнительное уточнение величины концентрации CO₂(св) следует из уравнения (2.66), так как в минерализованном водном растворе концентрация CO₂(св) будет ниже активности благодаря увеличению коэффициента активности $\gamma_{\text{CO}_2(\text{св})}$ с ростом минерализации: $m_{\text{CO}_2(\text{св})} = a_{\text{CO}_2(\text{св})} / \gamma_{\text{CO}_2(\text{св})}$

2.4.3. Равновесие твердое вещество–водный раствор

Растворение твердого вещества в водном растворе происходит благодаря гидратации структурных единиц твердого вещества и их последующей электролитической диссоциации. Например, CaF₂(тв) → CaF₂⁰ (водный раствор) → CaF⁻ + F⁻ → Ca²⁺ + 2F⁻. В соответствии с законом действующих масс произведения растворимости минералов (индивидуальных твердых веществ) в терминах активности позволяют понять и предсказать растворимость минералов в водных растворах различного состава и изменение растворимости в зависимости

от температуры и давления, например, $PR^0 \text{CaF}_2$ (флюорит):

$$PR^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{F}^-}^2 = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{F}^-}^2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^-}^2, \quad (2.77)$$

где a – активность, m – моляльность, γ – коэффициент активности компонентов водного раствора. Величины термодинамического произведения растворимости минералов получены в результате измерения их растворимости в водных растворах различного состава (с последующей экстраполяцией на бесконечное разведение), а также рассчитаны из стандартных величин свободной энергии Гиббса для минералов и образующих их ионов. При значениях температуры и давления, при которых существуют природные гидрогеохимические системы, величины PR^0 , отнесенные к числу элементов, образующих твердую фазу, составляют от 10 (галогениды, нитраты) до 10^{-20} (сульфиды), рис. 2.7.

Изменение PR^0 определяет в основном температурную и барическую зависимости растворимости минералов в чистой воде. С ростом температуры при небольшом постоянном давлении (близком к давлению насыщенного пара воды) растворимость галогенидов, нитратов, алюмосиликатов возрастает, сульфатов, карбонатов, других оксидов убывает, а кварца, других оксидов проходит через максимум. Давление, как правило, способствует увеличению растворимости (рис. 2.7). Термодинамические произведения растворимости некоторых минералов в интервале $0-200^\circ\text{C}$ представлены в табл. 2.9.

С ростом минерализации водной фазы растворимость всех минералов увеличивается благодаря изменению активности растворенных частиц и комплексообразованию между ними. Из уравнения (2.77) и явления уменьшения значений коэффициентов активности компонентов по мере возрастания концентрации водного раствора (рис. 2.3) вытекает закономерное повышение растворимости твердых веществ при увеличении минерализации водного раствора (правило ионной силы)

$$m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{F}^-}^2 = PR_{\text{CaF}_2}^0 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^-}^2. \quad (2.78)$$

Влияние минерализации раствора на растворимость было объяснено только благодаря термодинамическому подходу.

Современная модель равновесия растворения включает рассмотрение двух совместно протекающих процессов: гетерогенного равновесия твердого (газообразного) вещества и водного раствора и ассоциации между частицами, растворенными в водной фазе. Доказательством реальности таких равновесий между твердым веществом и водным раствором, а также между частицами водного раствора является обнаружение в водной фазе (спектроскопическими

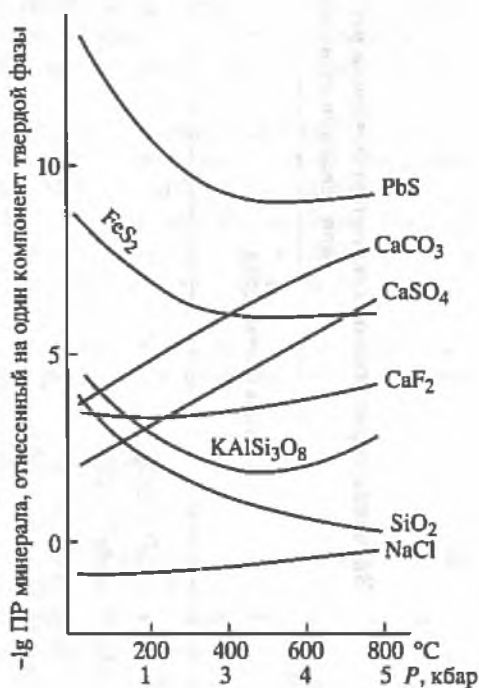


Рис. 2.7. Изменение термодинамических констант PR (произведения растворимости) твердых веществ при параметрах земной коры, по [Рыженко, 1995]

Таблица 2.9

Значения термодинамического произведения растворимости ($-lgP^{\circ}$) минералов в интервале температур 0–200 °С при давлении от насыщенного пара воды (н.п.) до 300 МПа

Реакция растворения	Температура, °С; давление, МПа						
	0; н.п.	25; н.п.	50; н.п.	100; н.п.	100; 100	200; 300	
$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8,42	8,49	8,70	8,99	8,47	11,05	8,70
$\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	7,65	8,03	8,49	8,48	8,69	11,67	9,43
$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	12,04	12,04	12,19	12,69	11,87	14,26	13,29
$\text{MnCO}_3 = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	10,30	10,29	10,43	10,91	10,14	12,41	10,22
$\text{CaFeC}_2\text{O}_6 = \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	20,90	20,94	21,26	22,32	20,66	25,55	20,91
$\text{CaMgC}_2\text{O}_6 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	17,02	17,39	17,99	19,50	17,84	23,24	18,66
$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	11,46	11,09	10,90	10,81	10,16	11,45	9,50
$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	4,07	4,27	4,59	5,36	4,70	7,26	5,42
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	4,54	4,49	4,56	4,91	—	—	—
$\text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	36,65	35,46	34,70	33,92	32,62	34,19	30,33
$\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	43,75	41,87	40,52	38,77	37,54	37,67	33,97
$0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	43,58	41,79	40,52	38,92	37,64	38,04	34,22
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 8\text{OH}^-$	105,1	101,1	98,27	94,95	91,54	93,89	83,71
$\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	21,76	20,72	19,95	18,92	18,28	18,22	16,19
$\text{FeS}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2^{2-}$	27,78	25,94	24,51	22,48	22,09	20,49	19,14
$\text{ZnS} = \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	30,18	28,44	27,08	25,08	24,35	22,95	20,71
$\text{PbS} = \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	34,38	31,87	29,86	26,86	26,14	23,41	21,20

методами) ассоциированных частиц состава, соответствующего составу твердой фазы для многих минералов-солей (карбонатов, сульфатов и т.д.).

В случае растворения, например, флюорита CaF_2 в чистой воде выражение для концентрации F в растворе будет иметь вид:

$$m_F = m_{F^-} + m_{\text{HF}^\ominus} + m_{\text{CaF}^\ominus} + \dots \quad (2.79)$$

При растворении CaF_2 в растворе другого вещества, например NaCl, необходимо принять во внимание ассоциацию частиц растворяющегося вещества с частицами растворенного вещества (Na^+ и Cl^-)

$$m_F = m_{F^-} + m_{\text{HF}^\ominus} + m_{\text{CaF}^\ominus} + m_{\text{NaF}^\ominus} + \dots \quad (2.80)$$

В общем виде выражение для концентрации F над осадком CaF_2 в растворе NaCl будет иметь вид

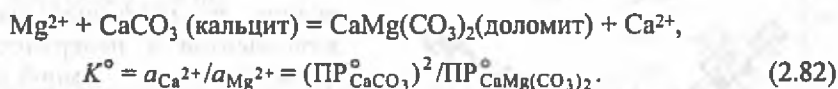
$$m_F = \text{PP}_{\text{CaF}_2}^\ominus \left(\frac{1}{\gamma_{F^-}} + a_{\text{H}^+} / \gamma_{\text{HF}^\ominus} K_{\text{HF}^\ominus}^\ominus + a_{\text{Ca}^{2+}} / \gamma_{\text{CaF}^\ominus} K_{\text{CaF}^\ominus}^\ominus + \right. \\ \left. + a_{\text{Na}^+} / \gamma_{\text{NaF}^\ominus} K_{\text{NaF}^\ominus}^\ominus \dots \right) / (a_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}), \quad (2.81)$$

где $\text{PP}_{\text{CaF}_2}^\ominus$ – термодинамическое произведение растворимости $\text{CaF}_2(\text{тв})$; K_j^\ominus – термодинамические константы диссоциации комплексных частиц j ; γ_i – коэффициенты активности частиц i . Из уравнения (2.81) видно, что увеличение концентрации одноименного иона, например Ca^{2+} , снижает концентрацию m_F (эффект действия одноименного иона). Увеличение минерализации раствора понижает величины коэффициентов активности и увеличивает концентрацию m_F (эффект ионной силы).

Ввиду увеличения ассоциированности химических элементов в водной фазе и уменьшения коэффициентов активности растворенных частиц с ростом температуры растворимость твердых веществ в минерализованных растворах возрастает.

Комплексообразование между частицами растворяющегося и растворенного веществ воздействует на концентрацию F (m_F) сложнее, чем следует из уравнения (2.81): в концентрированных растворах NaCl + CaCl₂ над осадком CaF_2 образуются комплексы вида $\text{CaF}_2 \cdot \text{NaCl}$, $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и другие подобные, что, как показали экспериментальные измерения, может привести даже к смене положительного эффекта давления на растворимость твердого вещества на отрицательный [Малинин, Куровская, 1999].

Произведения растворимости твердых веществ часто используются для оценки соотношения компонентов водного раствора в равновесии с твердыми фазами. Например,



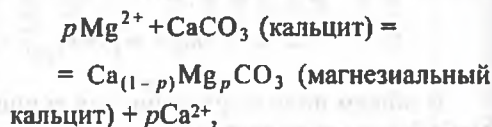
Отношение активностей ионов в водном растворе пропорционально отношению произведений растворимости твердых фаз (рис. 2.8).

Более строгий термодинамический подход, учитывающий отличия минералов-твердых растворов от минералов-индивидуальных веществ, принимает во внимание тот факт, что обменное равновесие ограничено формированием



Рис. 2.8. Изменение отношения активностей $a_{Mg^{2+}}/a_{Ca^{2+}}$ в водном растворе, равновесном с минеральной ассоциацией кальцит + доломит, при изменении температуры и давления вдоль кривой насыщенного пара воды

твёрдого раствора некоторого состава. Например,



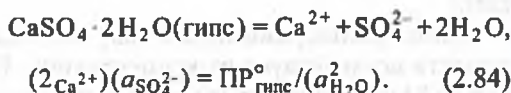
$$K^{\circ} = [a_{Ca^{2+}}]^p [a_{CaCO_3 \text{ (магнезиальный кальцит)}}] / [a_{Mg^{2+}}]^p; \quad (2.83)$$

$$a_{Ca^{2+}}/a_{Mg^{2+}} = [K^{\circ} / (N\gamma)_{\text{магнезиальный кальцит}}]^{1/p},$$

где N – мольная доля; γ – коэффициент активности компонента $CaCO_3$ в магнезиальном кальците; $a_{CaCO_3 \text{ (кальцит)}} = 1$. Величина константы равновесия (2.83) отличается от величины константы равновесия (2.82), так как при ее определении учитывается свободная энергия магнезиального кальцита указанного состава, а не доломита. Как видно из (2.83), отношение активностей $a_{Mg^{2+}}/a_{Ca^{2+}}$ зависит от состава и энергии Гиббса образующегося твёрдого раствора и не равно отношению произведений растворимости $CaCO_3$ (кальцита) и $CaMg(CO_3)_2$ (доломита).

Термодинамика позволяет более строго подойти и к расчетам с использованием произведений растворимости кристаллогидратов в высокоминерализованных растворах, где необходимо принимать во внимание изменение активности воды.

Например, равновесие



В высокоминерализованных растворах активность воды уменьшается (рис. 2.2), что приводит к увеличению произведения активностей Ca^{2+} и SO_4^{2-} над осадком гипса.

Скорость осаждения и роста минералов определяется стадией нуклеации и диффузией растворенных компонентов к поверхности твердой фазы. В условиях земной поверхности в околонейтральных водных растворах

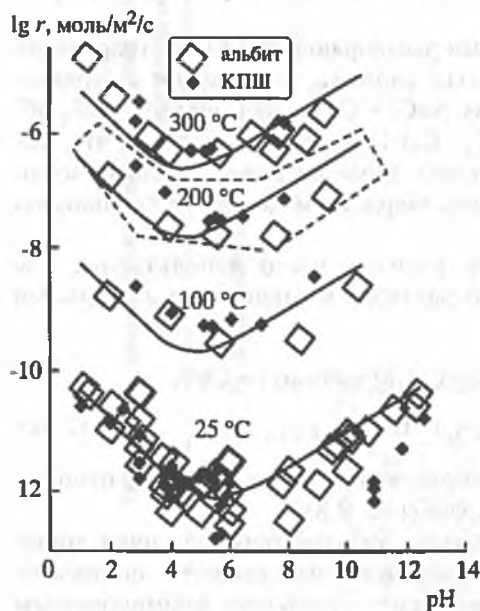


Рис. 2.9. Изменение начальной скорости растворения минералов в водных растворах с различными pH при 25 °C и 0,1 МПа, по [Алексеев, 2002]

Таблица 2.10

Начальные скорости растворения минералов (по графикам зависимости скорости растворения от pH) при 25 °С и 0,1 МПа.

Минерал	Формула минерала	$\lg V$, экв · см ⁻² · с ⁻¹	pH	Наклон в кислой области pH	Наклон в щелоч- ной об- ласти pH
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-6,0	3-10		
Флюорит	CaF_2	-8,9	3-10	-	-
Кальцит	CaCO_3	-9,6	6-10	-	-
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-12,6	6-10	-	-
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$	-13,0	-	0,7	
Лейцит	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	-13,2	-	-	0,2
Al-пироксен	$\text{K}, \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 - (\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{AlSi}_2\text{O}_6$	-13,3	5-7	0,5-0,7	0,2
Волластонит	$(\text{Ca}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	-13,3	7-9	0,6	-
Нефелин	$(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSiO}_4]$	-13,4	5-7	1,0	0,1
Роговая обманка	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Al})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	-14,2	5-10	0,6	-
Днопсид	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	-14,3	6	0,7	-
Глаукофан	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	-14,5	7	0,7	-
Тремолит	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	-14,6	3-9	0,7	-
Гранат	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3[\text{SiO}_4]_3$	-15,0	5-8	1,0	0,3
Кордиерит	$\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	-15,2	5-8	1,0	-
Энстатит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	-15,3	6-8	0,7	0,4
Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-15,5	3	1,0	
Хлорит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	-15,5	5	0,7	-
Дистен	Al_2SiO_5	-15,6	5-7	1,0	
Анортит и кварц	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и SiO_2	-15,6	5-9	1,0	0,4
Бронзит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	-15,7	6	0,5	-
Альбит, кпш	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	-15,8	5-8	0,5	0,4
Эпидот	$(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Al})_3[\text{Si}_3\text{O}_{11}]\text{OH}$	-16,0	5-9	0,5	0,4
Ставролит	$(\text{Al}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	-16,2	5-6	1,0	0,4
Авгит	$(\text{Na}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6]$	-16,2			
Биотит	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	-16,3	6	0,8	-
Сerpентин	$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	-16,4	7		
Каолинит	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	-16,5	6-7	0,7	-
Иллит	$(\text{K}, \text{Mg})\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	-16,5	7	0,8	-
Обсидиан	SiO_2	-16,5		0	,2
Оливин	$(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{SiO}_4]$	-16,8	7	1,0	0,5
Мусковит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	-17,2	7	1,0	0,5

начальные скорости растворения наиболее распространенных минералов земной коры варьируют в пределах $10^{-17} \div 10^{-7}$ моль · см⁻² · с⁻¹ (табл. 2.10); в кислых и щелочных растворах с повышением температуры скорость растворения минералов пропорционально возрастает (рис. 2.9) и [Wood, Walther, 1983; Добровольский, Дорофей, 1988; Sverdrup, 1990]. Для систем порода-вода скорость растворения минералов определяет время достижения равновесия.

2.4.4. Ионный обмен (сорбция–десорбция)

Для группы так называемых ионообменных твердых веществ процесс взаимодействия с водой приводит к гидратации и переводу в водный раствор не всей структурной единицы твердой фазы, а только катиона или аниона, место которых занимают ионы водного раствора (H^+ и OH^- в чистой воде). В терминах термодинамики бинарный ионный обмен катиона твердой фазы $K1$ на катион водного раствора $K2$ в терминах активности и с учетом ограниченной ионообменной емкости твердой фазы описывается уравнениями вида

$$K1_{1/n}A(ТВ) + K2^+(p-p) = K2A(ТВ) + 1/nK1^{n+}(p-p), \quad (2.85)$$

$$K_{K2/K1}^{\circ} = \left\{ a_{K1}^{1/n}{}^{n+}(p-p) \right\} \cdot \left\{ a_{K2A(ТВ)} \right\} / \left\{ a_{K2^+(p-p)} \right\} \cdot \left\{ a_{K1_{1/n}A(ТВ)} \right\};$$

$$K_{K2/K1}^{\circ} = N_{K2A(ТВ)} \left(m_{K1}^{n+} \right)^{1/n} \gamma_{K2A(ТВ)} \left(\gamma_{K1}^{n+}(p-p) \right)^{1/n} /$$

$$/ (C - N_{K2A(ТВ)}) m_{K2^+} \gamma_{K1A(ТВ)} \gamma_{K2^+(p-p)} \quad (2.86)$$

где $a_{K1_{1/n}A(ТВ)}$ и $a_{K2A(ТВ)}$ – равновесные активности компонентов $K1A$ и $K2A$ в твердой фазе и $N_{K2A(ТВ)}$ – равновесная концентрация сорбируемых ионов водного раствора $K2$ в твердом веществе $K1_{1/n}A(ТВ)$; a – активность; m – моляльность катионов $K1$ и $K2$ в водном растворе; $\gamma_{K1(p-p)}$ и $\gamma_{K2(p-p)}$ коэффициенты активности катионов $K1$ и $K2$ в водном растворе; $\gamma_{K1A(ТВ)}$ и $\gamma_{K2A(ТВ)}$ – коэффициенты активности компонентов $K1A$ и $K2A$ в твердой фазе; C – сорбционная емкость твердого вещества, измеряемая в г-экв/кг сорбента, обычно равная суммарному количеству грамм-эквивалентов катионов, которое сорбируется 1 кг твердого вещества.

На практике вычисление констант ионного обмена осуществляется путем сравнения концентраций ионов (экв/кг H_2O) в водном растворе до и после контакта водного раствора и ионообменной фазы. По изменению количества ионов в растворе определяется сорбционная емкость (C) ионообменной фазы. Полученные таким образом константы обмена являются сугубо эмпирическими.

В связи с независимостью констант любого парного обмена от других обменов конкуренцию различных катионов природных вод Ca^{2+} или Na^+ за места на твердой фазе $HA(ТВ)$ удобно сравнивать, рассматривая конкурентное замещение ими иона H^+ фазы $HA(ТВ)$. При этом константа обмена Na ионообменной фазы на Ca^{2+} водного раствора $K_{Na/Ca} = K_{H^+/Ca} / K_{H^+/Na}$.

Для определения термодинамической константы ионного обмена аналитически установленные концентрации компонентов в водном растворе пересчитываются на активности собственно ионов (Ca^{2+} , Na^+ и др.) путем учета комплексообразования и коэффициентов активности компонентов водного раствора. Но и в этом случае, как показывают результаты обработки экспериментальных определений [Соломин, Крайнов, 2004], величина константы ионообменной реакции (вычисленной по активностям ионов в водном растворе) зависит от состава водного раствора.

Из уравнения (2.85)

$$K_{K2/K1}^{\circ} = \left\{ a_{K1}^{1/n}{}^{n+}(p-p) \right\} / \left\{ a_{K2^+(p-p)} \right\} \times \left\{ a_{K2A(ТВ)} \right\} / \left\{ a_{K1_{1/n}A(ТВ)} \right\}$$

видно, что эти отклонения можно объяснить неидеальностью смещения компонентов ионообменной фазы (зависимостью коэффициентов активности $K1A(ТВ)$, $K2A(ТВ)$ от состава ионообменной твердой фазы). Подтверждением

Для оценки доли ионообменных процессов при термодинамическом моделировании формирования химического состава природных вод можно использовать значения свободной энергии Гиббса (Дж/моль) при 25 °С и 0,1 МПа условной ионообменной фазы. В работе [Соломин, Крайнов, 2004] обобщены результаты экспериментального определения констант ионного обмена на глинах и монтмориллонитах; из констант ионного обмена на глинах при $pH = 7$ и ионной силе водного раствора, равной нулю (экстраполяция выполнена нами, табл. 2.11), величины энергии Гиббса (Дж/моль) равны: H/e 0; K/e -263624; Na/e -236194; $Ca_{0,5}/e$ -256421; $Mg_{0,5}/e$ -205877.

В целом термодинамика ионообменных равновесий не достигла того уровня обобщения, каким характеризуются процессы растворения твердых веществ и газов, электролитической диссоциации и окислительно-восстановительных. Поэтому в сводках согласованных термодинамических констант пока не приводятся термодинамические константы ионообменных равновесий.

Экспериментальные измерения показывают, что ионный обмен протекает со скоростью, достаточно высокой, чтобы принимать его равновесным при моделировании гидрогеохимических систем. С ростом температуры роль ионного обмена в гидрогеохимических процессах снижается, так как константы равновесий ионного обмена уменьшаются (см. уравнение 2.62).

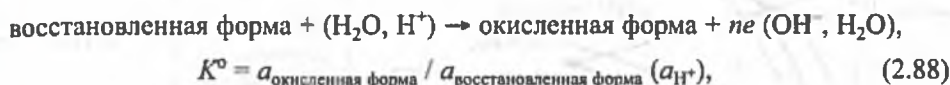
Процесс сорбции возможен благодаря тому, что вещество на поверхности раздела фаз обладает свойствами, отличными от свойств этого вещества в объеме. Сорбция – процесс, при описании которого не используется закон действующих масс в форме (2.8–2.11). Сорбция важна для гидрогеохимических систем как составная часть ионообменных процессов, поскольку некоторая часть ионов водного раствора диффундирует по межслоевым каналам минерала-ионообменника. Сорбция снижает скорость ионообменных процессов, так как диффузия ионов в межслоевых каналах протекает хотя и быстрее, чем диффузия в твердом веществе, но медленнее, чем в водной фазе. Физическая сорбция уменьшается по мере роста температуры из-за увеличения подвижности молекул.

При необходимости учитывать сорбцию среди других процессов при термодинамическом моделировании гидрогеохимических систем в описание энергии Гиббса системы нужно вносить дополнительный “сорбционный” терм, вытекающий из изотермы сорбции Гиббса. Имеются наблюдения, свидетельствующие об образовании твердых фаз при химическом взаимодействии между ионами водного раствора, участвующими в сорбции и ионообменных равновесиях, и веществом минерала-ионообменника, например, при образовании сульфидов при сорбции тяжелых металлов, образовании карбоната стронция при сорбции жидких радиоактивных отходов.

2.4.5. Окислительно-восстановительные процессы

Как отмечалось выше, атомы химических элементов обладают способностью терять электроны (процесс окисления) или приобретать электроны (процесс восстановления). Перенос электронов от окислителя к восстановителю происходит при участии растворителя (в частности, воды) настолько быстро, что раствор сохраняет электронейтральность. Химические равновесия между компонентами гидрогеохимических систем, содержащими химические элементы в разной валентности, подчиняются закону действующих масс и должны описываться в понятиях термодинамики (активности, коэффициентов активности), так как электрометрические методы измерения фиксируют активности ионов,

а не их концентрации в водном растворе. Например, характеристика кислотно-основного состояния гидрогеохимической системы рН есть $-\lg(a_{H^+})$, если она измеряется потенциометрически. Характеристика окислительно-восстановительного состояния определяется величиной Eh, вытекающей из отношения активностей компонентов разновалентных химических элементов:



$$-RT/nF \ln K_{\text{реакции}(2.88)}^\circ = \Delta g_{\text{реакции}(2.88)}^\circ / nF = E^\circ,$$

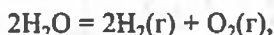
$$\text{Eh (вольт)} = E_{\text{реакции}(2.88)}^\circ +$$

$$+ RT/nF \ln a_{\text{окисленная форма}} / a_{\text{восстановленная форма}} (a_{H^+}), \quad (2.89)$$

где K° – термодинамическая константа реакции (2.88); $\Delta g_{\text{реакции}}^\circ$ – изменение стандартной свободной энергии Гиббса при реакции (2.88); E° – стандартный потенциал реакции (2.88) при данных температуре T и давлении P ; n – число электронов в окислительно-восстановительной реакции (2.88); F – число Фарадея ($96487 \text{ Дж} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$), R – газовая постоянная ($8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$), a_i – активность компонента i в водном растворе в степени, соответствующей стехиометрии реакции.

Для различных элементов и растворенных частиц константы окислительно-восстановительных реакций отличаются на десятки порядков. На рис. 2.11 показаны величины отношения активностей разновалентных форм данного химического элемента при заданном окислительно-восстановительном потенциале среды, представленном в форме летучести водорода (кислорода). Поскольку вода является обязательным компонентом гидрогеохимических систем, то изменение окислительно-восстановительных свойств элементов в зависимости от температуры и давления целесообразно сравнивать при летучести водорода $\text{H}_2(\text{г})$ над “чистой” водой. Величину летучести $\text{H}_2(\text{г})$ над “чистой” водой удобно принять за нейтральную окислительно-восстановительную среду (аналогично нейтральному значению $\text{pH} = 0,5\text{p}K_w$ для кислотно-основных свойств). Некоторая избыточная летучесть $\text{H}_2(\text{г})$ будет соответствовать восстановительной среде, а избыточная летучесть $\text{O}_2(\text{г})$ – окислительной среде [Рыженко, Крайнов, 1992].

Численное значение “нейтральной” летучести $\text{H}_2(\text{г})$ определяется константой термической диссоциации воды (табл. 2.12):



$$K^\circ = (f_{\text{H}_2})^2 (f_{\text{O}_2}) / a_{\text{H}_2\text{O}} \cong 0,5 (f_{\text{H}_2})^3, \quad (2.90)$$

так как согласно уравнению реакции (2.90) число молей кислорода вдвое меньше числа молей водорода, а активность “чистой” воды равна 1 (поскольку при гидрогеохимических расчетах используется величина стандартной энергии Гиббса воды, которая включает изменение ее свойств от 0,1 МПа до P при всех температурах). Величины летучести водорода и Eh связаны соотношением, вытекающим из уравнений термической и электролитической ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$) диссоциации воды ($-\lg K_w$ в табл. 2.13):

$$\text{Eh (вольт)} = -9,921 \cdot 10^{-5} T [1/3 \lg K_{T, \text{реакции}(2.90)}^\circ + 0,10 + 2\text{pH}]. \quad (2.91)$$

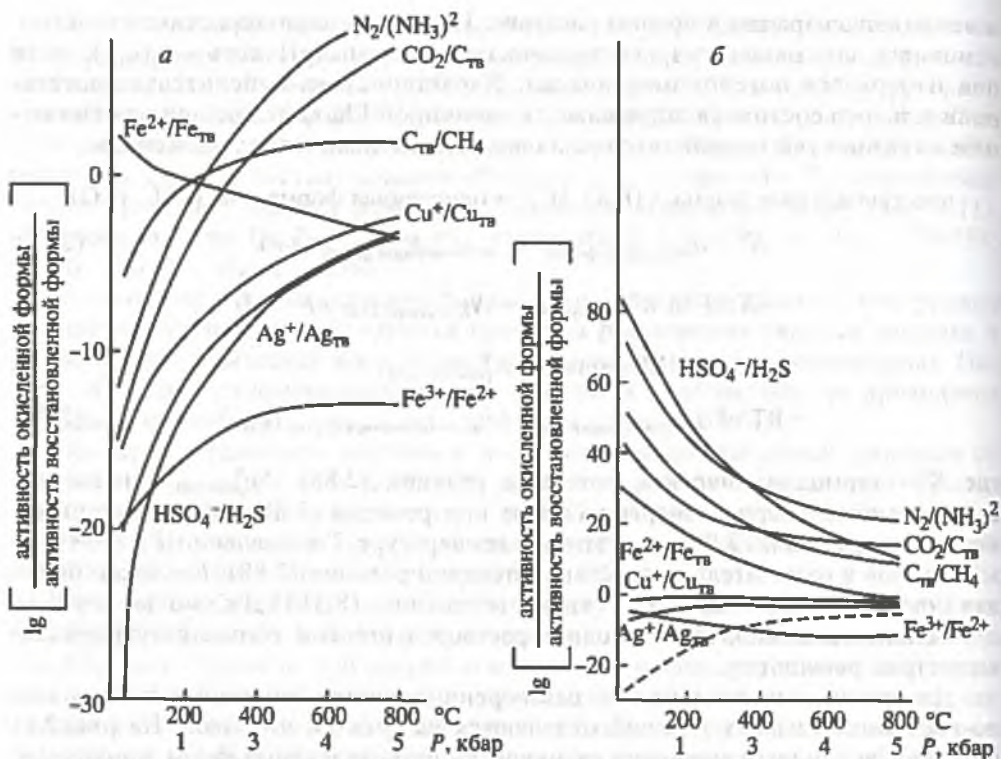


Рис. 2.10. Изменение отношения окисленных и восстановленных форм химических элементов в земной коре

a – при постоянном окислительно-восстановительном потенциале водного раствора, $f_{H_2}(r) = 1$ бар; *б* – при “нейтральном” окислительно-восстановительном потенциале водного раствора (летучести водорода над “чистой” водой); $pH = 0,5pK_w^0$, по [Рыженко, 1995]

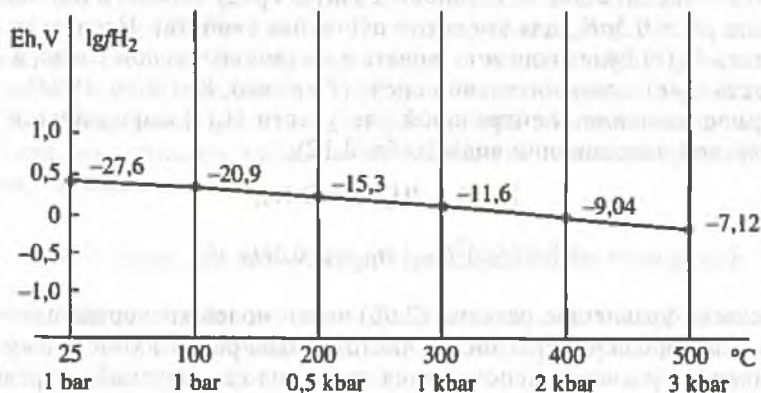


Рис. 2.11. Соотношение между летучестью водорода и стандартным потенциалом Eh^0 “чистой воды” (нейтральная кислотно-фоновая и окислительно-восстановительная среда) при различных температуре и давлении, по [Рыженко, Крайнов, 1994]

Таблица 2.12

Значения термодинамической константы термической диссоциации воды ($-\lg K^\circ$, уравнение 2.90) в интервале температуры 0–800 °С и давления 0,1–500 МПа [UNITHERM, Борисов, Шваров, 1992]

Температура, °С	Давление, МПа				
	насыщенный пар воды	100	200	300	500
0	92,46	–	–	–	–
25	83,09	82,47	81,87	81,29	80,16
50	75,35	74,77	74,21	73,67	72,62
75	68,74	68,19	67,67	67,16	66,18
100	63,03	62,51	62,02	61,54	60,61
150	53,67	53,14	52,75	52,31	51,47
200	46,33	45,90	45,48	45,07	44,30
250	40,03	39,62	39,23	38,85	38,14
300	40,46	35,20	34,81	34,45	33,77
350	31,53	31,17	30,79	30,44	29,80
400	–	27,76	27,39	27,05	26,43
450	–	24,85	24,48	24,14	23,54
500	–	22,34	21,95	21,62	20,83
550	–	20,16	19,75	19,41	18,84
600	–	18,24	17,81	17,47	16,90
650	–	16,55	16,08	15,75	15,18
700	–	15,04	14,55	14,21	13,65
750	–	13,69	13,17	12,82	12,27
800	–	12,47	11,93	11,57	11,02

Из уравнения (2.91) следует соотношение (рис. 2.11) между летучестью водорода и Eh над “чистой” водой (нейтральная окислительно-восстановительная среда при любых T , P , которая определяется уравнением (2.90)):

$$\lg f_{\text{H}_2(\text{нейтральная среда})} = (\lg K_{\text{реакции}(2.90)}^\circ + \lg 2) / 3, \quad (2.92)$$

если пренебречь различием в коэффициентах летучести водорода и кислорода.

Вернемся к изменению отношения окисленных и восстановленных форм при увеличении температуры и давления (рис. 2.10). При нейтральном окислительно-восстановительном потенциале соотношение активностей разновалентных форм химических элементов при движении в глубь земной коры отчетливо сдвинуто в сторону восстановленных форм (рис. 2.10, б). В результате термодинамического моделирования систем порода–вода [Рыженко и др., 1996, 1997, 2000] показано возрастание восстановительных свойств гидрогеохимических систем с ростом температуры и давления (рис. 2.12). Следовательно, в гидрогеохимических системах вне контакта с поверхностью Земли будут преобладать восстановленные формы химических элементов.

Скорости реакций окисления–восстановления монокатионных частиц ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и т.д.) относятся к быстрым процессам (период полуреакции составляет минуты–часы). Редокс-реакции деструкции органического вещества или реакции, в сопряженных парах которых участвуют O_2 или H_2O , например, восстановление $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$, характеризуются более медленной кинетикой (период

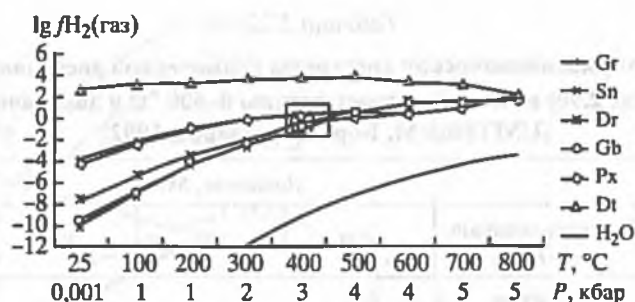


Рис. 2.12. Изменение окислительно-восстановительной среды, формирующейся в системах порода-вода в условиях земной коры, по [Барсуков, Рыженко, 2000]

Gr – гранит, Sn – сиезит, Dr – диорит, Gb – базальт, Px – пироксенит, Dt – дунит, H₂O – чистая вода; в квадрате – область экспериментально подтвержденных значений лстучести водорода

Таблица 2.13

Значения термодинамической константы ионного произведения воды ($-lgK_w^0$) в интервале температуры 0–800 °С и давления 0,1–500 МПа [UNITHERM, Борисов, Шваров, 1992]

Температура, °С	Давление, МПа				
	насыщенный пар воды	100	200	300	500
0	14,94	–	–	–	–
25	13,99	13,66	13,39	13,17	12,86
50	13,27	12,96	12,71	12,51	12,18
75	12,71	12,41	12,17	11,96	11,64
100	12,26	11,96	11,71	11,52	11,19
150	11,64	11,29	11,03	10,82	10,49
200	11,29	10,85	10,56	10,33	9,97
250	11,19	10,60	10,24	9,98	9,59
300	11,41	10,50	10,05	9,74	9,30
350	12,29	10,56	9,96	9,59	9,09
400	–	10,78	9,97	9,51	8,94
450	–	11,20	10,05	9,50	8,95
500	–	11,82	10,21	9,54	8,80
550	–	12,60	10,43	9,64	8,78
600	–	13,41	10,71	9,76	8,80
650	–	14,11	11,01	9,91	8,83
700	–	–	11,31	10,07	8,89
750	–	–	11,63	10,26	8,96
800	–	–	11,93	10,44	9,04

полуреакции составляет сутки–годы). В то же время окисление сульфидной серы в щелочной среде протекает быстро. Многие окислительно-восстановительные процессы гидрогеохимических систем реализуются только благодаря биохимическому катализу (например, окисление $N_2 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$). Скорость протекания окислительно-восстановительных реакций является камнем преткновения при решении вопроса об окислительно-восстановительных парах, реально определяющих окислительно-восстановительное состояние систем

Таблица 2.14

Летучесть водорода ($-\lg f_{H_2}$, бар) минеральных буферов в интервале температуры 0–200 °С при давлении насыщенного пара воды (н.п.)–300 МПа [Рыженко и др., 1996, 1997, 2000; Ryzhenko, Barsukov, 2000]

Окислительно-восстановительная реакция	Температура, °С; давление, МПа						
	0; н.п.	25; н.п.	50; н.п.	100; н.п.	100; 100	200; н.п.	200; 300
Fe-хлорит / гематит + каолинит + кварц	13,4	12,0	10,9	8,75	8,83	6,15	5,74
Пирит + эпидот / ангидрит + Fe-хлорит + каолинит + кварц	8,30	7,31	6,48	5,15	5,04	3,54	3,14
Магнетит / гематит	6,00	5,36	4,82	3,95	3,76	2,94	2,38
Графит + эпидот + микроклин/кальцит + Fe-хлорит + мусковит + кварц	3,85	3,21	2,68	1,81	1,91	0,81	0,43
Нейтральная окислительно-восстановительная среда (уравнение 2.92)	30,72	27,60	25,02	20,91	20,74	15,34	14,92

порода–вода (см. главу 4). Вполне определенно можно сказать, что в земной коре изменение окислительно-восстановительного состояния элементов переменной валентности происходит обычно через водную фазу, т.е. через растворение твердых и газообразных веществ в водном растворе, окисление–восстановление в водной фазе и последующее выделение в твердую или газовую фазы. Летучесть водорода ряда важных для гидрогеохимии минеральных буферных систем представлена в табл. 2.14. Все эти системы создают среду с летучестью водорода, которая существенно выше нейтральной окислительно-восстановительной среды над чистой водой.

2.5. Способы выражения концентраций при термодинамических расчетах в гидрогеохимии

Принятое в гидрогеохимии измерение концентрации растворенных веществ (мг/л, г/л, моль/л, экв/л) и представление результатов анализов состава природных вод описано в главе 1. При термодинамическом моделировании для растворенных в воде веществ используется моляльность (m), а для газовых и твердых растворов – мольная доля (N). Соотношения между различными единицами измерения концентрации важны при вычислении термодинамических свойств, констант равновесий и коэффициентов активности из экспериментальных данных [Харнед, Оуэн, 1956], а также при расчете термодинамических свойств компонентов растворов из стандартных термодинамических данных при моделировании.

Пусть M – молекулярная масса вещества (или компонента раствора), тогда молярность (c) = масса (г) растворенного вещества в литре воды/ M , моль/л; моляльность (m) = масса (г) растворенного вещества в 1 кг воды/ M , моль/кг H_2O ; мольная доля (N_i) = количество молей компонента i / Σ молей всех компонентов фазы.

Различие между молярностью (c) и моляльностью (m) определяется плотностью раствора (ρ), они связаны следующими соотношениями:

$$c = 1000 m \rho / (1 + mM); \quad m = c / (1000\rho - cM), \quad (2.93)$$

где c – концентрация вещества в молярной шкале; m – концентрация вещества в моляльной шкале, ρ – плотность раствора, г/дм³. Различие между молярностью и моляльностью водного раствора не существенно для маломинерализованных вод, но увеличивается с ростом минерализации, плотности раствора.

2.6. Моделирование гидрогеохимических явлений и процессов, основанное на принципах химической термодинамики

Такое моделирование в дальнейшем будем называть термодинамическим. Его основы заложены Р.В. Гаррелсом, а компьютерная реализация впервые выполнена Г. Хельгесоном, И.К. Карповым, Ю.В. Шваровым. Р.В. Гаррелс – основатель термодинамического анализа минеральных химических равновесий. В практику геохимических исследований Р. Гаррелс (1968) ввел построение диаграмм Eh–pH и диаграмм активность (летучесть) компонента – pH или Eh, а главное, он сформулировал геохимическую задачу на физико-химическом языке, рассмотрел ряд систем, важных для понимания процессов формирования химического состава природных вод. При постоянных температуре и общем давлении для систем с конкретным химическим составом (C–H₂O, S–H₂O, Fe–H₂O, CaCO₃–H₂O–CO₂ и др.) были рассчитаны равновесные составы минеральной ассоциации и водного и газового растворов, т.е. фактически первые модели гидрогеохимических систем.

С появлением компьютерных программ такой расчет равновесного состава стал осуществляться для систем, включавших H₂O и 10–20 порообразующих, летучих и рудных элементов. Первая компьютерная программа для расчета равновесного состояния системы порода–вода создана Г. Хельгесоном (1968). В настоящее время для систем порода–вода разработано несколько десятков эффективных алгоритмов, сопряженных с базами термодинамических данных на электронных носителях. Их сравнение выполнено в работе С.Р. Крайнова (1997). В России наиболее широко используются программы “HCh (Гиббс)” Ю.В. Шварова (1976, 1996), “Селектор” И.К. Карпова с сотрудниками (1971, 1999). В этих программах при расчете термодинамического равновесия скорости химических реакций между компонентами системы принимались достаточными для достижения равновесия, координата времени не рассматривалась. Термодинамическое моделирование позволяет вполне корректно рассматривать и учитывать геохимические процессы как в гомогенных системах подземных вод, так и в гетерогенных с любыми фазовыми состояниями, а также описывать процессы формирования химического состава природных водных растворов в данной точке пространства, в данный момент времени, т.е. в *статическом состоянии*.

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 взаимодействий. Этому способствует прогрессирующее в последние годы познание физико-химических 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.

2.6.1. Гидрогеодинамические условия приближения реальных гидрогеохимических систем к состоянию химического равновесия

Методологическая основа моделирования гидрогеохимических явлений, основанного на методах химической термодинамики, – положение о возникновении и существовании частичных или локальных химических равновесий в гидрогеохимических системах, 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 состоянию химического равновесия, является скорость движения подземных вод. Если в частной закрытой гетерогенной системе отсутствует движение воды или скорость ее движения стремится к нулю, то равновесное состояние – обязательное конечное состояние этой системы. В таком случае единственным фактором, определяющим приближение системы к равновесному состоянию, будут скорости химических реакций между компонентами системы. Продукты реакции при этом из системы не удаляются, исходно существующие в этой системе градиенты химических потенциалов компонентов ликвидируются вследствие выравнивания состава водного раствора и перехода в раствор или осаждения в твердую фазу компонентов системы. Иными словами, 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 скоростей химических реакций, приближающих систему к равновесию, со скоростью движения подземных вод, регулирующей возникновение и сохранение градиента химического потенциала в системе. Таким образом, скорость движения подземных вод – фактор, который определяет отвод продуктов реакции. Чем меньше скорость движения подземных вод, т.е. чем меньше отвод продуктов от поверхности взаимодействия в системе твердая фаза–водная фаза, тем ближе к равновесным будут концентрации компонентов в водной фазе. Иными словами, градиенты химических потенциалов компонентов в такой гетерогенной системе всегда уменьшаются по мере снижения скорости движения подземных вод. Поэтому при определенной минимальной скорости их движения уменьшение отвода продуктов реакции приводит к равенству химических потенциалов каждого компонента в системе водная фаза–твердые фазы и в этой системе наступает состояние химического равновесия. Рассмотрим динамику такого приближения и его геохимические последствия на примере фторидной системы (рис. 2.13).

Как видно на рис. 2.13, составленном на основе специальных экспериментальных исследований, 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 равновесное состояние в частной гетерогенной системе (рис. 2.14). Как только раствор при данной скорости фильтрации становится насыщенным, дальнейшее растворение не происходит и концентрации компонентов при последующем уменьшении скорости становятся постоянными, соответствующими расчетным равновесным. Таким образом,

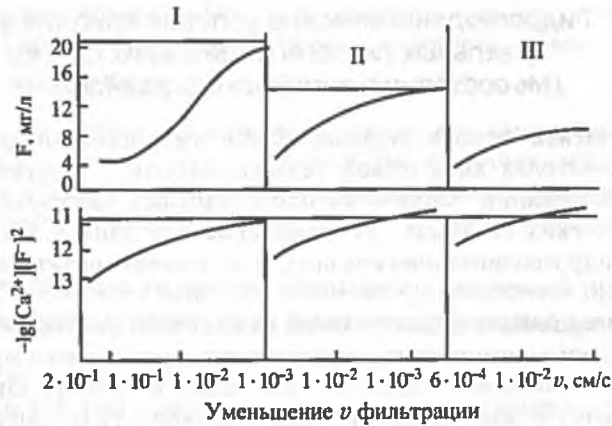
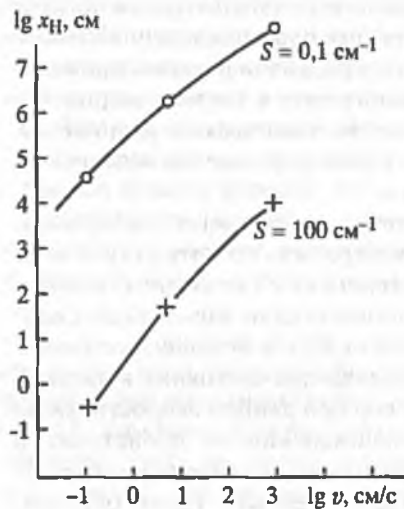


Рис. 2.13. Динамика изменения содержания фтора и произведения $[Ca^{2+}][F^-]^2$ при взаимодействии растворов с флюоритом при различной скорости фильтрации растворов (концентрация растворов 0,1 моль/кг)

I – гидрокарбонатно-натриевого состава, II – сульфатно-натриевого состава, III – хлоридно-натриевого состава; расчетные равновесные концентрации в каждой системе показаны горизонтальной линией

когда скорость фильтрации достигает некоторого предела и концентрации фтора и кальция достигают насыщения по $CaF_2(тв)$, то при дальнейшем уменьшении скорости движения воды эти концентрации в данной гетерогенной системе определяются только скоростью обратимой химической реакции $CaF_2(тв) = Ca^{2+} + 2F^-$.

Подчеркнем, что при минимальных (т.е. ниже критических) скоростях фильтрации в условиях химического равновесия концентрации фтора и кальция зависят уже не от геохимических свойств пород, если они содержат флюорит, а только от химического состава подземных вод. В связи с этим в условиях равновесия воды с одинаковым химическим составом независимо от геохимического типа пород содержат близкие концентрации фтора, соответствующие рассчитанным для данных систем, т.е. состав пород значительно влияет только на первых стадиях взаимодействий с подземными водами, когда система далека от равновесного состояния.



Отсюда вытекает важное следствие – результаты моделирования системы CaF_2 –подземные воды можно использовать для прогноза предельных концентраций фтора в загрязненных подземных водах, формирующихся в любых геохимических типах пород.

Мы рассмотрели только одну из многих гидрогеохимических систем, но различные вещества, участвующие в них, имеют разные

Рис. 2.14. Зависимость расстояния x , на котором достигается равновесная с CaF_2 (флюорит) концентрация фтора в системе, от скорости фильтрации v и удельной поверхности S контакта флюорита с водой (результаты моделирования на ЭВМ, сделанного Е.В. Добровольским)

Рис. 2.15. Схема изменения степени насыщения подземных вод различными соединениями (c) в зависимости от скорости их движения

1 - труднорастворимые соединения ($Al(OH)_3$ и др.);
 2 - среднерастворимые соединения (CaF_2 , $CaCO_3$ и др.);
 3 - хорошо растворимые соединения ($NaCl$ и др.)



скорости растворения и величины растворимости. Поэтому разнообразные гетерогенные гидрогеохимические системы имеют разную динамику приближения к равновесному состоянию в зависимости от скорости фильтрации подземных вод. В этом отношении существует связь между растворимостью соединений и динамикой приближения гидрогеохимических систем к состоянию химического равновесия.

Установлено, что чем меньше растворимость соединения, тем больше сдвигается состояние химического равновесия в данной системе в сторону большей скорости фильтрации (рис. 2.15). Это означает: 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.

2.6.2. Физико-химические основы термодинамического моделирования

Гидрогеохимическая система, как и отдельное вещество или компонент раствора, характеризуется термодинамическими свойствами. При химической реакции (2.8) изменяется количество компонентов, и соответственно термодинамические свойства системы. В системе, находящейся при постоянных температуре и давлении, при достижении равновесия величина свободной энергии Гиббса системы минимальна. При постоянстве других параметров (температуры и объема, энтропии и объема и т.д.) экстремумы других термодинамических свойств системы являются критерием равновесия. Их использование пока не вошло в практику гидрогеохимии.

Для расчета равновесного состояния многокомпонентных систем используются метод минимизации свободной энергии Гиббса системы и решение системы уравнений термодинамических констант равновесий (закона действующих масс) при соблюдении баланса масс. Оба подхода равноценны с точки зрения термодинамики. Результаты расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем включают как погрешности методического характера (неточность термодинамических данных и несовершенство модели неидеальности систем), так и погрешности от неполноты вводимой в расчет информации о химическом и фазовом составе природного объекта. В ряде программ делались

попытки учесть влияние погрешности используемой термодинамической информации на точность результирующего равновесного состава системы [Карпов и др., 1999].

В общем случае задача определения равновесного состава химической системы сводится к следующему. Известны внешние условия, при которых находится система. В нашем случае – температура T , общее давление P и химический потенциал каждого вполне подвижного компонента (по которому система открыта). Известен валовый состав системы, т.е. количество молей каждого инертного химического компонента (по которому система закрыта). Составляется возможно более полный набор фаз и форм существования химических элементов в моделируемой системе. На практике полнота набора как индивидуальных веществ, так и компонентов растворов (водного, газового и твердых) определяется наличием характеризующей их термодинамической информации.

Алгоритм поиска равновесного состава системы по минимуму свободной энергии Гиббса системы (G) сводится к поиску таких мольных количеств n_j инертных компонентов, которые удовлетворяли бы уравнениям баланса масс

$$\sum a_{ij} n_j = b_i \quad (2.94)$$

и обеспечивали минимальное значение энергии G закрытой системы при $T, P = \text{const}$

$$G = \sum n_j \{G_j + RT \ln (N_j \gamma_j)\}, \quad (2.95)$$

где a_{ij} – стехиометрический коэффициент, показывающий количество атомов i -го химического элемента в одной молекуле j -го компонента системы; b_i – валовое количество молей i -го элемента в системе; n_j – количество молей компонента j ; N_j – молярная доля компонента j в фазе (растворе); γ_j – коэффициент активности компонента j в фазе (растворе). Для фаз постоянного состава $G_j = \Delta g_j^\circ$ (стандартная свободная энергия компонента j), для водного раствора $G_j = \Delta g_j^\circ + RT \ln 55,51$ (число молей в 1 кг H_2O), для газового раствора $G_j = \Delta g_j^\circ + RT \ln P_j$, дополнительное условие: $n_j > 0$ (по смыслу понятия “количество молей”).

Для открытых систем с заданными химическими потенциалами вполне подвижных компонентов (например, для водного раствора, взаимодействующего с атмосферной CO_2 , с известным и постоянным парциальным давлением углекислоты) минимум потенциала Коржинского является условием достижения равновесного состава. Потенциал Коржинского получается из потенциала G путем вычитания энергии, вносимой в систему мольными количествами вполне подвижных компонентов, которые определяются их химическим потенциалом. Подробное изложение алгоритма поиска равновесного состава по минимуму энергии Гиббса системы представлено в работе [Борисов, Шваров, 1992].

Алгоритм поиска равновесного состава гидрогеохимической системы путем решения системы уравнений баланса масс и констант химического равновесия реализуется в двух основных вариантах: методом подстановок [Гаррелс, Крайст, 1968] и методом Ньютона (решение совместной системы линейных и нелинейных уравнений баланса масс и констант равновесий). В основе обоих алгоритмов при составлении системы уравнений лежат современные представления о миграционных формах химических элементов в подземных водах и их влиянии на гомогенные и гетерогенные геохимические процессы.

Принципы равновесной термодинамики приложимы не только к изолированным и закрытым системам, но и к открытым системам, обменивающимся веществом и энергией с окружающей средой.

Рассмотрим один из примеров такого расчета. Если имеется постоянный стационарный источник CO_2 (например, открытая к атмосфере система подземных вод, взаимодействующих с алюмосиликатными породами), то он будет постоянно возобновлять массу углекислоты, расходуемую на образование HCO_3^- ($CO_2 + OH^- = HCO_3^-$). Поступающая в систему углекислота будет приходить в равновесие со всеми соответствующими компонентами на всех стадиях взаимодействий в данной гидрогеохимической системе.

Для этой открытой системы выполняется обычный расчет равновесий при постоянном источнике вещества извне. В этом случае увеличение значений отношения твердой фазы к жидкой ($T : Ж$) имитирует постепенное увеличение степени взаимодействия в системе вода–порода при погружении подземных вод в гидрогеологической структуре. Поскольку алюмосиликатная порода содержит катионы сильных оснований и слабых кислот, то 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 отношения масс породы и воды ($T : Ж$) раствор имеет $pH < 7$. 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 $H_2CO_3^*$, так как при переходе катионов породы в раствор $H_2CO_3^*$ диссоциирует на HCO_3^- , CO_3^{2-} и H^+ и нейтрализуется, но газовая фаза пополняет количество $H_2CO_3^*$. При этом растет сумма карбонатных частиц в растворе при увеличении отношения $T : Ж$. Такой процесс невозможен в закрытой системе, когда сумма углекислых (карбонатных) форм постоянна, т.е. когда система закрыта относительно углекислоты.

2.6.3. Составление физико-химической модели гидрогеохимических явлений при поиске равновесного состава путем решения системы уравнений констант равновесий и баланса масс

Если физико-химическая модель строится на основе констант равновесия химических реакций (наиболее распространенный случай для специализированных программ), то она включает следующую совокупность химических уравнений:

1. Уравнения баланса масс, смирившие концентрации или активности элементов, присутствующих в подземных водах во всех вероятных для них миграционных формах. Например, баланс масс для алюминия в кислых маломинерализованных водах, содержащих F^- , SO_4^{2-} , должен быть записан в виде

$$\Sigma Al = [Al^{3+}] + \Sigma [AlF_n^{3-n}] + \Sigma [Al(SO_4)_n^{3-2n}] + \Sigma [Al(OH)_n^{3-2n}] + \dots, \quad (2.96)$$

а баланс масс для фтора будет представлен следующим образом:

$$\Sigma F = [F^-] + \Sigma [AlF_n^{3-n}] + \Sigma [FeF_n^{3-n}] + \Sigma [SiF_n^{4-n}] + \Sigma [BF_n^{3-n}] + \dots, \quad (2.97)$$

где в квадратных скобках – концентрации соответствующих растворенных форм элементов, а $\Sigma [AlF_n^{3-n}] = [AlF^{2+}] + [AlF_2^+] + [AlF_3^0] + \dots$ и $\Sigma [FeF_n^{3-n}] = [FeF^{2+}] + [FeF_2^+] + [FeF_3^0] + \dots$ и т.д.

2. Уравнения закона действующих масс для возможных в системе химических реакций. Для гидрогеохимических систем характерны четыре типа химических реакций: а) растворение–осаждение твердого вещества (растворение газа–дегазация) в водном растворе; б) электролитическая диссоциация–ассоциация (комп-

лексообразование) растворенных в водной фазе частиц; в) окисление–восстановление элементов переменной валентности в водном растворе; д) ионный обмен (сорбция–десорбция) компонентов между твердой (газовой) и водной фазами.

Например, для указанной выше системы это будут уравнения, характеризующие процессы комплексообразования: $AlF_2^+ = Al^{3+} + F^-$; $AlF_2 = AlF_2^+ + F^-$; $AlF_3^0 = AlF_2^+ + F^-$ и т.д., а также уравнения, характеризующие процессы осаждения элементов в твердую фазу: $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3(тв)$; $PP^0 = a_{Al^{3+}} a_{3OH^-}$ и т.д.

3. Уравнения, связывающие концентрации компонентов водного раствора с их активностями (обычно уравнение Дебая–Хюккеля и его модификации).

Для составления модели необходимо:

– заранее оценить наиболее вероятные миграционные формы в подземных водах данного химического состава и возможные твердые фазы, относительно которых водный раствор может достигнуть насыщения или ионообменного равновесия;

– иметь термодинамическую информацию для полного описания системы: константы устойчивости учитываемых комплексных соединений; константы, характеризующие образование учитываемой твердой фазы; константы окислительно-восстановительных процессов, которые могут иметь место в рассматриваемой системе; константы ионного обмена между компонентами водного раствора и минеральным веществом.

– принять модель для вычисления коэффициентов активности растворенных компонентов.

Совокупность вероятных миграционных форм элементов и, в частности, число учитываемых в модели комплексных соединений выявляются при анализе реальной гидрогеохимической ситуации. Например, для подземных вод с высокими значениями рН необходимо учитывать всю серию гидроксилсодержащих соединений элементов-комплексообразователей, а также их гидрокарбонатные и карбонатные комплексы. Если воды сульфидные, то нужно учесть вероятность образования гидросульфидных комплексов халькофильных элементов-комплексообразователей (Fe, Zn, Pb, Cu, Cd и др.), а также сульфидные комплексы аниогенных халькофильных элементов (As, Mo и др.). При этом надо отчетливо представлять, что в процессе расчета миграционных форм элементов мы не устанавливаем эти формы, а считываем 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, а также 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.

1. Поведение алюминия в системе Al^{3+} – H_2O при изменении рН подземной воды [Соломин, 1988]. Если учитывать только такие формы нахождения, как Al^{3+} , $AlOH^{2+}$ и $Al(OH)_4^-$ то при добавлении OH^- будет осаждаться гидроксид $Al(OH)_3(тв)$:

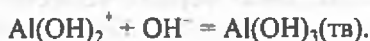


Рис. 2.16. Растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ и комплексобразование в растворе, по [Методы геохимического моделирования..., 1988]

1 - учтено образование форм Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; 2 - $\text{Al}(\text{OH})_3^0$; 3 - $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

Содержание Al в моделируемом растворе будет уменьшаться с ростом pH во всем диапазоне значений (рис. 2.16, кривая 1), т.е. миграционная подвижность Al оценивается как ухудшающаяся при подщелачивании в любых природных водах.

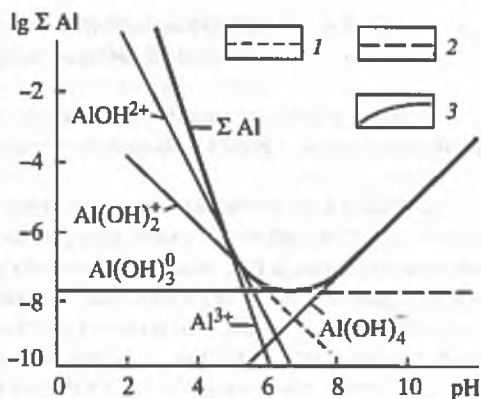
Учет частицы $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, равновесное содержание которой не зависит от pH, т.е. $\text{Al}(\text{OH})_3^0 = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{тв})$, приведет к следующей оценке: миграционная подвижность Al падает при подщелачивании в кислых водах и не зависит от pH нейтральных и щелочных вод (см. рис. 2.16, кривая 2). Если учесть дополнительно, что $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{тв}) + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$, то окажется, что в щелочных водах миграционная способность алюминия будет расти при подщелачивании (рис. 2.16, кривая 3). Таким образом, первый вывод оказался неверным, так как не были учтены важные формы миграции алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

2. Изучение распределения цинка в системах, включающих сульфидные подземные воды. Если учесть только образование твердой фазы по реакции $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS}(\text{тв})$, то это будет означать, что из сульфидных вод цинк должен практически полностью перейти в твердую фазу, поскольку произведение растворимости $\text{ZnS}(\text{тв})$ очень мало ($n \cdot 10^{-25}$).

Но в сульфидных водах протекают и процессы комплексобразования $\text{Zn}^{2+} + n\text{HS}^- = \text{Zn}(\text{HS})_n^{2-n}$. Устойчивость гидросульфидных комплексов цинка значительна, это определяет вероятность сохранения его в водной фазе. Недоучет такого комплексобразования приводит к недостоверному расчету концентраций цинка (а также других халькофильных элементов) в сульфидных водах.

Таким образом, высокой достоверности и адекватности физико-химической модели гидрогеохимической реальности можно достичь, только включив в нее все геохимически значимые миграционные формы и вероятные фазы, потенциально возможные в данной гидрогеохимической системе. На практике начинающие исследователи включают в рассматриваемый список все комплексные формы и фазы, для которых имеются данные о константах устойчивости, произведениях растворимости и константах ионного обмена соответственно.

Что касается термодинамических констант равновесий, учитываемых в моделях, то они табулированы в различных сводках термодинамических данных в виде констант или свободных энергий Гиббса для компонентов водного раствора или индивидуальных веществ; чтобы определить уравнения для вычисления коэффициентов активности ионов в подземных водах различного химического состава рекомендуем обратиться к работе [Соломин, 1988].



2.6.4. Гидрогеохимические задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования

С помощью термодинамического моделирования в гидрогеохимии решают разнообразные теоретические и прикладные задачи. Перечислим наиболее типичные из них.

1. Расчет равновесного результирующего состава подземных вод, который формируется при смешении вод различных геохимических типов. Это обычная задача, решаемая при восполнении ресурсов подземных вод поверхностными водами, при закачке в водоносные горизонты различных сточных вод, при оценке геохимических эффектов взаимодействия 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 задач 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 типичны при оценке геологической роли подземных вод, в частности, их способностей к рудообразованию; при прогнозе кольматации эксплуатационных скважин и т.д.

4. Определение предельно допустимых загрязняющих нагрузок на подземные воды различного химического состава в соответствии с их различной буферностью по отношению к различным загрязняющим веществам (см. главу 15), т.е. с помощью различных компьютерных программ рассчитываются те концентрации загрязняющих веществ, которые подземная вода может переработать без ущерба для своего качества.

5. Решение задач управления качеством подземных вод, т.е. установление тех гидрогеохимических ситуаций, которые необходимы для поддержания оптимальных концентраций нормируемых элементов в подземных водах. Такие задачи в настоящее время типичны в практике использования подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, когда для получения питьевой воды оптимального химического состава используют геохимические взаимодействия подземных вод из различных водоносных горизонтов.

6. Решение различных технических и технологических задач, связанных с проблемой извлечения полезных компонентов из пород (подземное выщелачивание различных рудных компонентов, особенно из месторождений редких элементов), а также связанных с установлением мероприятий, препятствующих солеотложению в скважинах и их кольматации.

7. Решение задач планирования экспериментальных гидрогеохимических исследований, выполняемых с целью изучения теоретических вопросов формирования химического состава подземных вод, а также различных прикладных вопросов.

8. Выполнение численных компьютерных экспериментов с целью познания, интерпретации и объяснения различных природных и экспериментальных наблюдений.

Ранее эти проблемные гидрогеохимические задачи решались путем комбинации отдельных частных задач, наиболее типичные из них рассмотрим ниже.

В настоящее время благодаря развитию методов гидрогеохимического моделирования рассматриваются системы, состоящие из 20–30 химических элементов с сотнями растворенных в воде форм, газов и минералов, включая несколько растворов. Однако исследуются те же типовые химические равновесия: растворение–осаждение (дегазация), комплексообразование–ионизация, окисление–восстановление, обмен между фазами (сорбция).

Вычисление миграционных форм химических элементов в подземных водах данного химического состава проводят на основе совместного рассмотрения уравнений баланса масс и уравнений закона действующих масс для равновесий комплексообразования. Если, например, баланс для кальция в маломинерализованных водах записывается в виде

$$\Sigma Ca = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [Ca(OH)_2^0] + [CaSO_4^0] + \dots,$$

где в квадратных скобках – концентрации компонентов водного раствора, то для каждого компонента составляется уравнение равновесия (закон действующих масс):

$$K_1 = [Ca^{2+}][OH^-] / [CaOH^+]; K_2 = [CaOH^+][OH^-] / [Ca(OH)_2^0] \text{ и т.д.},$$

и в дальнейшем компоненты баланса масс выражаются через

$$[CaOH^+] = [Ca^{2+}][OH^-] / K_1; [Ca(OH)_2^0] = [Ca^{2+}][OH^-]^2 / K_1 K_2 \text{ и т.д.}$$

При этом решают всевозможные уравнения комплексообразования компонентов друг с другом, причем включают уравнения для вероятных комплексов кальция и анионов, являющихся лигандами по отношению к кальцию. В итоге получают достаточно большое число химических уравнений, решение которых реально осуществить 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

$$r = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} / \text{ПР}_{CaCO_3}^0 \quad (2.98)$$

Если $r > 1$, то вода пересыщена по кальциту. Важно иметь в виду, что в приведенном уравнении используются только концентрации и активности свободных катионов и анионов, в данном случае – Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Подстановка в уравнение (2.98) вместо активностей и концентраций свободных ионов их аналитических концентраций ведет к получению недостоверных результатов. Эта недостоверность растет с увеличением минерализации воды из-за повышения закомплексованности ионов. Поэтому определение степени насыщения всегда должно предшествовать определению миграционных форм всех компонентов в данной подземной воде и достоверных значений тех форм ионов, которые вошли в выражение для произведения растворимости твердой фазы.

Расчет возможных равновесных содержаний элементов в подземной воде данного химического состава. Решение этой задачи также основано на использовании произведений растворимостей минералов, из которого вычисляются равновесные с твердой фазой концентрации компонентов с учетом всей сети комплексообразования этих компонентов в данной воде. Результаты приводятся в виде потенциально возможного равновесного суммарного содержания компонента ΣM_i (включающего свободный ион и комплексы). Расчет ведется по отношению к нескольким минералам, которые могут лимитировать распределение компонентов в водной фазе. Из нескольких значений ΣM_i для одного и

того же компонента выбирают меньшую величину. Например, при вычислении максимально возможного содержания свинца сопоставляют величины ΣM_{Pb} , вычисленные из произведений растворимости $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ (церуссита), $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (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 $pH < 4,5$ обычно присутствуют обе степени окисления железа, возможен прямой расчет по уравнению Нернста:

$$Eh = E^0 + 0,059/n \lg a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}} \quad (2.99)$$

В водах, содержащих только Fe(II), Eh можно оценить исходя из предполагаемого равновесия Fe^{2+} с $Fe(OH)_3(тв)$. В этом случае активность Fe^{3+} в уравнении Нернста (2.99) заменяется на величину $PP Fe(OH)_3 / (a_{OH^-})^3$ и в этом уравнении соотношение между окисленными и восстановленными формами приобретает вид $PP Fe(OH)_3 / (a_{OH^-})^3 (a_{Fe^{2+}})$.

Расчет результатов ионообменных процессов. В разделе 2.4.4 было показано, что ионообменный процесс обратим и подчиняется закону действующих масс до достижения обменной емкости. В гидрогеохимических системах он протекает с достаточно высокой скоростью, поэтому его можно считать равновесным. Существуют константы ионного обмена, их уравнения приведены в разделе 2.4.4. Если предполагается участие ионообменных процессов, то эти уравнения учитываются в общей модели совместно с уравнениями баланса масс и констант равновесия химических реакций.

2.6.5. Реализация задач термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений

В настоящее время существует большое число алгоритмов и программ, которые можно использовать при термодинамическом моделировании гидрогеохимических явлений [Крайнов, 1993б, 1997]. Набор химических веществ и число процессов, учитываемых в таких программах различны, поэтому эти программы имеют различные сложность и разрешающую способность.

В соответствии с поставленной задачей необходимо выбрать наиболее оптимальные для ее решения программные средства. Выбор таких оптимальных средств во многом зависит от опыта исследователя, но их приблизительную оценку можно выполнить на основе следующих сведений. Метод минимизации имеет следующие положительные качества.

1. Алгоритмы поиска минимума свободной энергии Гиббса для системы обладают тем преимуществом, что не требуют выбора независимых уравнений реакций и констант равновесия реакций. Для расчетов необходимы значения стандартной свободной энергии Гиббса для компонентов водного раствора, газов 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 количество, а в идеале – устанавливать мольные количества веществ в твердой фазе в зависимости от того количества исходной твердой фазы, которое прореагировало с данной порцией раствора.

В настоящее время в России наиболее широко используются две универсальные компьютерные программы, основанные на методе минимизации: "Селектор" [Карпов, 1981] и "HCh (GIBBS)" [Шваров, 1999]. Моделируются и прогнозируются результирующий химический состав раствора, а также количественный состав равновесной ассоциации твердых фаз при заданных или складывающихся значениях E_h и парциальных давлений летучих компонентов. 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 это приложимо не только к закрытым системам, но и к открытым. В связи с этим имеется важная для расчета гидрогеохимических систем возможность задавать (или получать при решении обратных задач) парциальные давления CO_2 , H_2S в системах. Отсюда следует, что при расчетах можно регулировать карбонатные, сульфидные и прочие равновесия, важные для подземных вод.

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 требуется не всегда, есть множество задач, которые можно решить легче и проще на основе использования метода констант равновесия химических реакций. Здесь надо учитывать следующее важное обстоятельство.

Опыт компьютерного моделирования гидрогеохимических систем [Методы геохимического моделирования..., 1988] показывает, что программы должны составляться и корректироваться применительно к конкретным гидрогеохимическим задачам, нельзя использовать компьютерные программы без предварительного анализа их возможностей для данной задачи.

С этих позиций очень удобны и хорошо корректируются программы, основанные на константах равновесия химических реакций. Такие программы наглядно отражают химическую сущность процессов, происходящих в гидрогеохимических системах. Но важнейшее положительное свойство этих программ – относительная легкая взаимозаменяемость их отдельных блоков в зависимости от решаемых гидрогеохимических задач. Программы, использующие метод подстановок, просты в математическом отношении. Поэтому в настоящее время гидрогеохимики более широко используют программы "на константах".

Поскольку гетерогенные равновесия имеют большое значение в формировании химического состава подземных вод, то в ряд программ входят блоки, в которых рассматриваются степень насыщенности раствора к определенным твердым фазам, а также другие гетерогенные взаимодействия. Типичная блок-схема алгоритма таких программ показана на рис. 2.17. Более подробная характеристика принципов метода минимизации и метода "на константах", а также подробное освещение созданных на их основе программных средств приведены в работах [Методы геохимического моделирования..., 1988; Крайнов, 1993, 1999].

Оба пути термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений обеспечиваются в настоящее время большим числом термодинамических констант для индивидуальных веществ и многих химических реакций. Такие термодинамические константы табулированы в различных справочных изданиях, где собраны современные сведения о свободных энергиях многих минералов, входящих в состав твердой фазы, и индивидуальных веществ в растворенном состоянии [Наумов и др., 1971; Johnson et al., 1992; Sverjensky et al., 1997] эти сводки можно широко использовать при гидрогеохимических расчетах.



Рис. 2.17. Блок-схема алгоритма программы серии MIF, по [Соломин, 1988]

Имеется большой набор констант устойчивости комплексных соединений с природными неорганическими веществами. Что же касается комплексных соединений химических элементов с органическими веществами, особенно с веществами техногенного происхождения, то этих констант намного меньше, но

при моделировании гидрогеохимических явлений следует иметь в виду, что использование даже приближенных констант каких-либо комплексных соединений дает более достоверный результат, чем полное игнорирование этих комплексных соединений [Соломин, 1988].

2.6.6. Сопоставление результатов термодинамического моделирования с реальным распространением компонентов в подземных водах

Из данных, приведенных на рис. 2.18 и 2.19, следует, что при термодинамическом моделировании взаимодействий в системе вода-порода можно достичь относительно хорошего соответствия природным распределениям компонентов.

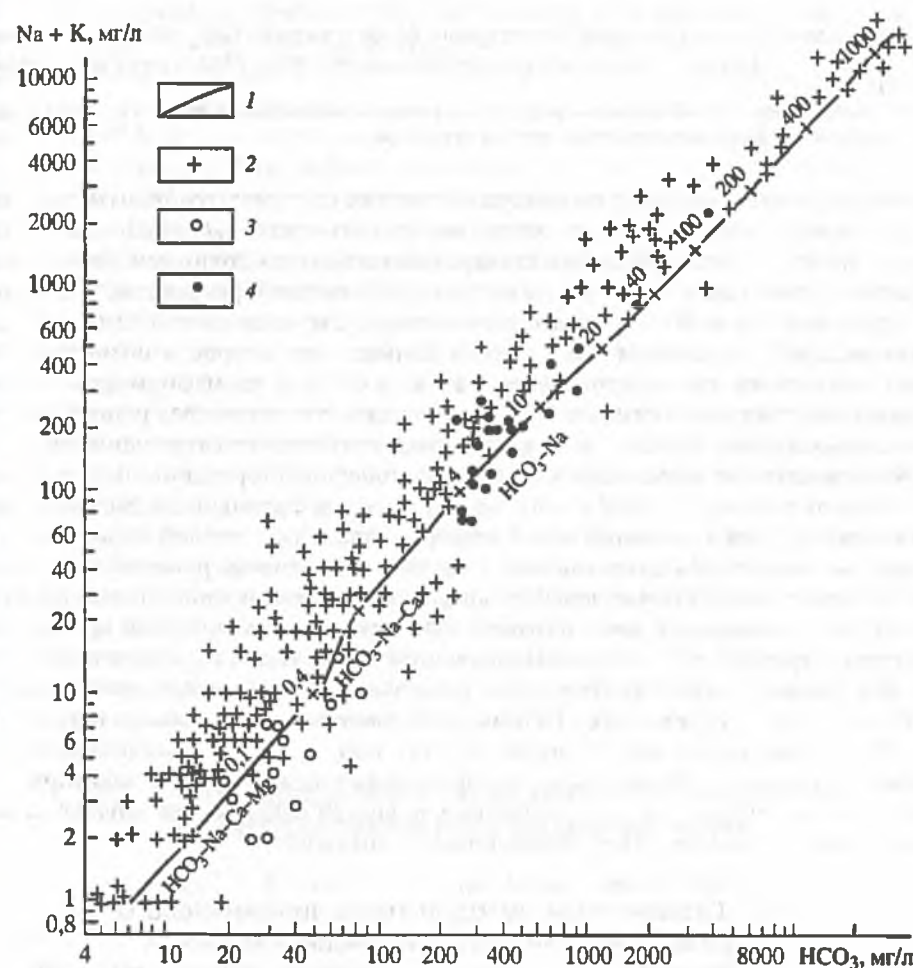


Рис. 2.18. Сопоставление расчетных и реальных (в подземных водах) концентраций компонентов в системе $\text{НСО}_3-(\text{Na} + \text{K})$

1 – линия расчетных равновесных концентраций компонентов в растворе, взаимодействующем с породой состава "гранит" (метод минимизации, программа GIBBS); на линии указаны смены геохимических типов результирующих растворов и отношения твердая фаза:жидкая фаза, принятые в расчете; 2–4 – реальные концентрации компонентов в подземных водах массивов (2 – нефелиновых сиенитов, 3 – ультраосновных щелочных пород, 4 – гранитоидов аридной зоны)

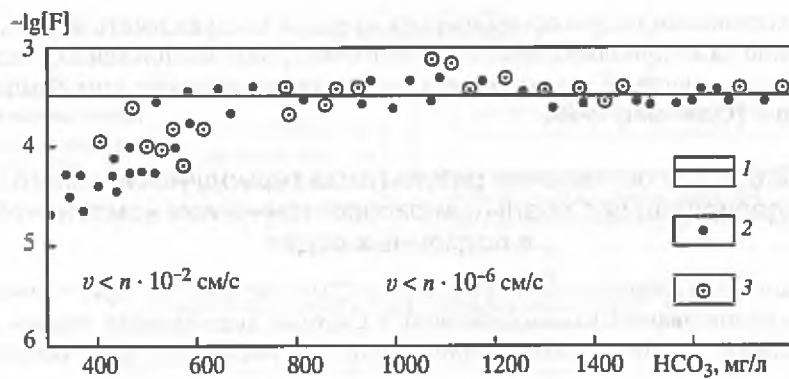


Рис. 2.19. Сопоставление расчетных концентраций фтора в системе CaF_2 (флюорит)–растворы $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава с их реальными концентрациями в подземных водах Молдавского артезианского бассейна
 1 – линия расчетных концентраций фтора; 2-3 – реальные концентрации фтора в подземных водах нижнесарматского и верхнемелового горизонтов соответственно

Это означает, что в 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, чем скорости возникновения новых градиентов химического потенциала; в связи с этим формируются различные приближения к химическим равновесиям, что позволяет решать многие инженерные задачи, используя 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 основе расчетов, выполненных при таком моделировании, можно определить близкий порядок ожидаемых или ожидаемых вариаций 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 очень важно, 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.

2.6.7. Ограничения методов термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений

Моделирование, основанное на методах равновесной химической термодинамики, имеет соответственно и недостатки, которые присущи этим методам. Отметим некоторые из них.

1. Рассмотрение процессов вне времени и пути протекания. Известно, что при применении методов равновесной химической термодинамики устанавливаются только направление процессов и их вероятный конечный результат. Этот

Рис. 2.20. 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, но целесообразен прогноз, основанный на массопереносных моделях)



недостаток отчасти компенсируется относительно высокими скоростями релаксации реальных гидрогеохимических (особенно гомогенных) систем к состояниям равновесия.

2. Необходимость приближения частных гидрогеохимических систем к этому состоянию химического равновесия. Как показано выше, приближение гидрогеохимических систем к этому состоянию зависит от скорости фильтрации подземных вод, растворимости индивидуальных соединений, поверхности взаимодействий и др. Следовательно, существуют такие скорости фильтрации подземных вод, при которых гидрогеохимические системы не могут достичь состояния химического равновесия, 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 химического равновесия. 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 на реальных стадиях по пути к равновесию.

В таких гидрогеохимических ситуациях для прогнозных решений целесообразно использовать транспортные модели массопереноса, учитывающие протекание геохимических процессов в гидрогеодинамической структуре потока подземных вод. Принципиальная схема соотношения между фигуративными точками гидрогеохимических систем, для которых используются различные прогнозные методы в координатах "концентрация (C) – скорость фильтрации водного потока через горную породу (V)" показана на рис. 2.20.

2.7. Учет гидродинамических процессов методами термодинамического моделирования

2.7.1. Равновесно-динамические модели

Особенность гидрогеохимических процессов, протекающих в земной коре, состоит в том, что одновременно с химическими взаимодействиями в системе порода–вода водная, газовая и твердая фазы перемещаются одна относительно другой (изменяются массы инертных компонентов, вступающих в реакции), а также меняются внешние параметры состояния (температура, давление, химические потенциалы вполне подвижных компонентов).

Как показано выше, методология и алгоритмы термодинамического моделирования гидрогеохимических систем используются достаточно широко и успешно

но. Создано множество алгоритмов для моделирования конкретных гидродинамических ситуаций, для решения тех или иных гидрогеохимических проблем. Однако в общем виде описать совместно протекающие химические и динамические процессы (химические реакции в потоке) пока не удалось.

Чтобы учесть движение водного раствора относительно твердого вещества, Г. Хельгесон ввел в практику расчета равновесного состава понятие **степень протекания реакции**. Этот методический прием заключался в постепенном (пошаговом) введении в баланс масс рассчитываемой системы новых порций минерального вещества или отдельных минеральных фаз, все компоненты которых одновременно реагируют с водным раствором, что аналогично использованию различных отношений реагирующих масс породы и воды ($T : Ж$). На наш взгляд, термин " $T : Ж$ " адекватнее смыслу процедуры, чем термин "степень протекания реакции", который как бы подразумевает отсутствующие в действительности кинетические характеристики компонентов моделируемой системы.

Первоначально использованные методики " $T : Ж$ " и "степени протекания реакции" не предусматривали никакого пространственного или временного перемещения исходных веществ или продуктов реакций. Они характеризовали лишь статическое равновесное состояние системы при увеличении массы породы, реагирующей с порцией воды (1 кг).

Первый шаг к динамическим алгоритмам сделал Б. Фритц [Fritz, 1975], который предложил следующую методику. На каждом шаге валовый состав рассчитываемой системы изменялся не только за счет введения дополнительных масс твердого вещества, но и за счет выведения из баланса масс минерального вещества, образовавшегося на предшествующем шаге. Таким образом, имитировался процесс, когда равновесный водный раствор предшествующего шага вступает во взаимодействие с порцией "свежей" породы. Очевидно, что водный раствор накапливал растворяющиеся в нем компоненты системы и отражал состав "бегущей" по породе порции воды. В алгоритме Фритца на каждом шаге скорости всех химических взаимодействий принимались достаточно быстрыми (для достижения равновесного состояния) по сравнению со скоростью движения водного раствора.

2.7.2. Метод проточного ступенчатого реактора (МПСР)

Если допустить, что: а) последующие порции водного потока замещают предшествующие по методу поршневого вытеснения или смешиваются с существующим в "ячейке" раствором; б) в текущей ячейке водный раствор реагирует с твердой фазой, формируя минеральную ассоциацию, и затем частично или полностью перемещается в следующую ячейку, содержащую "свежую" породу; в) процесс повторяется многократно, то реализуется алгоритм многоволнового проточного ступенчатого реактора (МПСР). Это справедливо при преобладании конвективного переноса над молекулярным (диффузией). В противном случае необходимо принимать во внимание дисперсионное рассеяние вещества на фронте потока. Такое уточнение впервые было выполнено в работе [Fouillac et al., 1977] путем допущения, что водная фаза в следующую ячейку перемещается не полностью. В программах моделирования гидрохимических процессов [Крайнов, 1993, 1997, 1999] реализованы различные варианты многоволнового проточного ступенчатого реактора (МПСР), при этом скорости химических взаимодействий между всеми компонентами системы порода-вода для достижения равновесия принимались достаточно быстрыми.

Таблица 2.15

Химические составы пород, использованные при моделировании (мас. %)

Компонент	Гранит	Известняк	Компонент	Гранит	Известняк
SiO ₂	71,75	5,19	K ₂ O	4,09	0,33
Al ₂ O ₃	14,41	0,81	CO ₂	—	41,52
Fe ₂ O ₃	1,22	0,54	H ₂ O	0,77	0,77
FeO	1,70	—	Cl	0,025	—
MgO	0,71	7,90	C	0,030	—
CaO	1,63	42,60	S	0,040	0,020
Na ₂ O	3,70	0,05			

Методом МПСР моделировалось формирование состава водной фазы при взаимодействии воды с гранитом и известняком стандартного состава (табл. 2.15). При 25°C, общем давлении 0,1 МПа и парциальном давлении CO₂ = 10^{1,6} Па разные по массе порции породы (10⁻⁵–10² кг) реагируют с порцией воды (1 кг). Каждую порцию породы последовательно “промывают” порциями воды, при этом каждая новая порция жидкой фазы вытесняет предыдущую и реагирует с оставшейся породой. Исходное отношение масс реагирующих породы и воды (Т : Ж ≈ 10⁻⁵–10²) рассматривается как показатель времени контакта (и химического взаимодействия) породы и воды. Допускается, что каждая порция породы и порция воды взаимодействуют так, что все минералы породы приходят в равновесие с водным раствором. Приведем примеры такого моделирования систем порода–вода.

Полученные в результате моделирования составы водного раствора и равновесные минеральные ассоциации представлены в табл. 2.16 и 2.17 [Рыженко, Крайнов, 2000]. С ростом Т : Ж в составе равновесного водного раствора происходит накопление щелочей, кальция, серы и хлора. С ростом числа порций прошедшей через породу воды (NW) из породы вымываются все элементы, вплоть до полного растворения породы (очевидно, при NW > 1000). При подмешивании “свежей” породы для вымывания, естественно, необходимо промывание

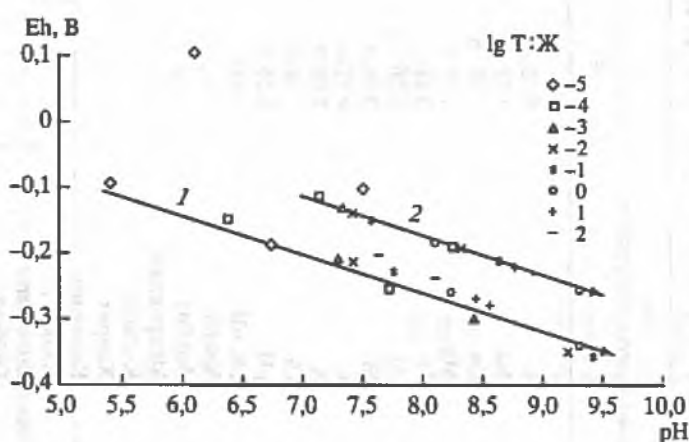


Рис. 2.21. Окислительно-восстановительное состояние и pH систем гранит–вода (1) и известняк–вода (2) при различных значениях Т:Ж отношения и P_{CO₂}, по [Рыженко, Крайнов, 2000]

Таблица 2.16

Состав водной фазы (т) и минеральная ассоциация системы гравит-вода при парциальном давлении $\text{CO}_2 = 10^{-3,4}$ бар и фильтрации NW порций воды при различных исходных отношениях Т : Ж, температура 25 °С, общее давление 0,1 МПа

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 1							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K	8,6E-6	8,6E-5	1,1E-4	2,0E-5	2,8E-5	4,1E-5	2,5E-4	1,0E-3
Na	1,2E-5	1,2E-4	1,2E-3	1,2E-2	1,3E-2	3,1E-2	2,7E-1	1,07
Ca	2,8E-6	2,8E-5	1,3E-4	1,7E-5	1,0E-5	1,7E-5	5,9E-4	1,1E-2
Mg	1,7E-6	1,7E-5	2,2E-5	7,3E-7	4,9E-7	7,3E-7	1,9E-5	3,8E-4
Fe	3,8E-6	1,1E-6	2,0E-7	3,5E-8	2,3E-8	3,0E-8	1,9E-7	8,3E-7
Al	4,2E-10	3,6E-10	3,6E-10	3,6E-10	2,7E-10	2,7E-10	2,7E-10	2,4E-10
Si	9,0E-5	1,0E-4	1,0E-4	1,2E-4	1,5E-4	1,3E-4	1,0E-4	9,5E-5
C	4,8E-5	3,0E-4	1,6E-3	1,0E-2	2,3E-2	1,7E-2	3,9E-3	1,4E-3
S	1,0E-7	9,4E-7	9,3E-6	9,3E-5	9,3E-4	9,3E-3	9,6E-2	5,2E-1
Cl	6,9E-8	6,9E-7	6,9E-6	6,9E-5	6,9E-4	7,0E-3	7,2E-2	6,2E-2
pH	6,76	7,68	8,38	9,14	9,41	9,26	8,58	8,07
Eh, мВ	-0,188	-0,247	-0,293	-0,343	-0,356	-0,337	-0,280	-0,238
Кварц		+	+	+	+	+	+	+
Альбит								
Микроклин					+	+	+	+
К-слюда			+	+	+	+	+	+
Хлорит		+	+	+	+	+		
Каолинит		+	+	+				
Кальцит				+	+	+	+	+
Доломит			+	+	+	+	+	+
Гибсит								
Пирит	+	+	+	+	+	+	+	+
Гипс								+

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 10							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K				1,9E-4	1,5E-4	2,7E-5	2,6E-5	2,7E-5
Na						3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2
Ca	1,1E-9	0,8E-9	1,0E-9	1,6E-4	4,9E-4	9,7E-6	9,7E-6	9,7E-6
Mg	1,4E-9	5,8E-9	9,5E-10	1,6E-4	1,8E-5	4,7E-7	4,7E-7	4,7E-7
Fe			1,9E-5	3,6E-7	2,6E-7	2,2E-8	2,2E-8	2,2E-8
Al	1,3E-8	1,3E-8	3,7E-10	3,6E-10	2,7E-10	2,7E-10	2,7E-10	2,7E-10
Si		5,5E-6	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,5E-4	1,5E-4	1,5E-4
C	1,6E-5	1,6E-5	4,3E-5	8,6E-4	1,2E-3	2,4E-2	2,4E-2	2,4E-2
S			1,7E-8	8,3E-8	1,2E-7	2,6E-6	2,6E-6	2,6E-6
pH	5,61	5,61	6,69	8,13	8,25	9,43	9,43	9,43
Eh, мВ	0,195	0,652	-0,194	-0,297	-0,305	-0,385	-0,385	-0,385
Кварц			+	+	+	+	+	+
Альбит						+	+	+
Микроклин						+	+	+
К-слюда				+	+	+	+	+
Хлорит			+	+	+	+	+	+
Каолинит		+	+	+				
Кальцит					+	+	+	+
Доломит				+	+	+	+	+
Гибсит	+	+						
Пирит			+	+	+	+	+	+

Таблица 2.16 (окончание)

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 100							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K					1,9E-4	1,5E-4	2,7E-5	2,7E-5
Na							3,0E-2	3,0E-2
Ca	4,1E-12	9,3E-10	5,6E-9	6,9E-10	1,6E-4	4,9E-4	9,7E-6	9,7E-6
Mg	1,2E-10	1,3E-9	6,8E-9	7,0E-10	1,6E-4	1,8E-5	4,7E-7	4,7E-7
Fe				1,9E-5	3,6E-7	2,6E-7	2,2E-8	2,2E-8
Al	1,4E-8	1,3E-8	1,3E-8	3,7E-10	3,6E-10	3,6E-10	2,7E-10	2,7E-10
Si			5,6E-5	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,5E-4	1,5E-4
C	1,6E-5	1,6E-5	1,6E-5	4,3E-5	8,6E-4	1,2E-3	2,4E-2	2,4E-2
S				1,7E-8	8,3E-8	1,2E-7	2,6E-6	2,6E-6
pH	5,61	5,61	5,61	6,69	8,13	8,25	9,43	9,43
Eh, мВ	0,625	0,648	0,667	-0,194	-0,297	-0,305	-0,385	-0,385
Кварц				+	+	+	+	+
Альбит							+	+
Микроклин							+	+
К-слюда					+	+	+	+
Хлорит				+	+	+	+	+
Каолинит			+	+	+	+		
Кальцит						+	+	+
Доломит					+	+	+	+
Гиббсит	+	+	+					
Пирит				+	+	+	+	+

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 1000							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K						1,9E-4	1,5E-4	2,7E-5
Na								3,0E-2
Ca		3,4E-12	6,6E-10	6,4E-9	6,5E-10	1,6E-4	4,9E-4	9,7E-6
Mg		1,2E-10	1,6E-9	7,9E-9	6,6E-10	1,6E-4	1,8E-5	4,7E-7
Fe					1,9E-5	3,6E-7	2,6E-7	2,2E-8
Al	1,4E-8	1,4E-8	1,3E-8	1,3E-8	3,8E-10	3,6E-10	3,6E-10	2,7E-10
Si				5,6E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,5E-4
C	1,6E-5	1,6E-5	1,6E-5	1,6E-5	4,3E-5	8,6E-4	1,2E-3	2,4E-2
S					1,7E-8	8,3E-8	1,2E-7	2,6E-6
pH	5,61	5,61	5,61	5,61	6,69	8,13	8,25	9,43
Eh, мВ	0,625	0,148	0,660	0,675	-0,194	-0,297	-0,305	-0,385
Кварц					+	+	+	+
Альбит								+
Микроклин								+
К-слюда						+	+	+
Хлорит					+	+	+	+
Каолинит				+	+	+	+	
Кальцит							+	+
Доломит						+	+	+
Гиббсит	+	+	+	+				
Пирит					+	+	+	+

Таблица 2.17

Состав водной фазы (*m*) и минеральная ассоциация системы известняк-вода при парциальном давлении $\text{CO}_2 = 10^{-2,0}$ бар и фильтрации NW порций воды при различных исходных отношениях Т : Ж, температуре 25 °С и общем давлении 0,1 МПа

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 1							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K	7,6E-7	7,6E-6	7,6E-5	7,6E-4	1,8E-3	6,3E-4	1,6E-4	3,4E-4
Na	2,6E-7	2,6E-6	2,6E-5	2,6E-4	2,6E-3	2,0E-2	1,8E-1	3,7E-1
Ca	7,5E-5	7,5E-4	1,6E-3	1,3E-3	6,4E-4	8,6E-5	1,2E-5	3,2E-5
Mg	1,9E-5	1,9E-4	5,9E-5	4,9E-5	2,4E-5	3,2E-6	5,5E-7	1,2E-7
Fe	3,5E-7	3,5E-6	3,0E-6	2,7E-6	1,9E-6	5,6E-7	1,3E-7	2,6E-7
Al	5,9E-9	4,9E-10	3,6E-10	3,6E-10	2,8E-10	2,7E-10	2,9E-10	4,5E-10
Si	7,6E-6	7,6E-5	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,2E-4	1,8E-4
C	5,3E-4	2,2E-3	3,7E-3	4,1E-3	5,9E-3	2,0E-2	1,4E-1	1,9E-1
S	8,1E-9	8,1E-8	8,1E-7	8,1E-6	8,1E-5	8,1E-4	8,1E-3	8,1E-2
Cl	5,1E-10	5,1E-9	5,1E-8	5,1E-7	5,1E-6	5,1E-5	5,1E-4	5,1E-3
pH	6,10	7,08	7,32	7,36	7,53	8,04	8,75	8,65
Eh, мВ	0,103	-0,105	-0,133	-0,135	-0,148	-0,178	-0,221	-0,215
Кварц			+	+	+	+	+	+
Альбит							+	+
Микроклин						+	+	+
К-слюда					+	+	+	+
Хлорит			+	+	+	+	+	+
Каолинит	+	+	+	+				
Кальцит			+	+	+	+	+	+
Доломит			+	+	+	+	+	+
Гематит	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 2.17 (продолжение)

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 10							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K						1,2E-3	1,8E-3	1,4E-4
Na							2,8E-3	0,16
Ca	1,8E-15	4,8E-10	6,8E-8	1,6E-3	1,6E-3	1,3E-3	5,9E-4	1,0E-5
Mg	8,3E-13	5,2E-9	9,9E-8	6,0E-5	6,0E-5	4,7E-5	2,2E-5	4,8E-7
Fe	7,9E-11	7,9E-11	7,9E-11	3,0E-6	3,0E-6	2,6E-6	1,8E-6	1,1E-7
Al	1,1E-7	1,1E-7	1,1E-7	3,6E-10	3,6E-10	3,6E-10	2,7E-10	2,7E-10
Si			5,6E-6	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,1E-4
C	3,5E-4	3,5E-4	3,5E-4	3,7E-3	3,7E-3	4,2E-3	6,1E-3	0,14
pH	4,91	4,91	4,91	7,32	7,32	7,37	7,55	8,77
Eh, мВ	0,763	0,763	0,762	-0,133	-0,133	-0,136	-0,149	-0,222
Кварц				+	+	+	+	+
Альбит								+
Микроклин							+	+
К-слюда						+	+	+
Хлорит				+	+	+	+	+
Каолинит			+	+	+	+		
Кальцит				+	+	+	+	+
Доломит				+	+	+	+	+
Гиббсит	+	+	+					
Гематит	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 2.17 (продолжение)

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 100							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K							1,2E-3	2,0E-3
Na								1,7E-3
Ca			8,8E-11	4,7E-8	1,6E-3	1,6E-3	1,3E-3	7,2E-4
Mg			3,9E-9	7,9E-8	6,0E-5	6,0E-5	4,7E-5	2,6E-5
Fe	7,9E-11	7,9E-11	7,9E-11	7,9E-11	3,0E-6	3,0E-6	2,6E-6	2,0E-6
Al		1,1E-7	1,1E-7	1,1E-7	3,6E-10	3,6E-10	3,6E-10	2,7E-10
Si				5,6E-6	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4
C	3,5E-4	3,5E-4	3,5E-4	3,5E-4	3,7E-3	3,7E-3	4,2E-3	5,5E-3
pH	4,91	4,91	4,91	4,92	7,32	7,32	7,37	7,50
Eh, мВ	0,763	0,763	0,763	0,762	-0,133	-0,133	-0,136	-0,147
Кварц					+	+	+	+
Микроклин								+
К-слюда							+	+
Хлорит					+	+	+	+
Каолинит				+	+	+	+	+
Кальцит					+	+	+	+
Доломит					+	+	+	+
Гиббсит		+	+	+				
Гематит	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 2.17 (окончание)

Компоненты, минералы	lg (Т : Ж), NW = 1000							
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
K								1,2E-5
Na								
Ca				6,8-11	4,5E-8	1,6E-3	1,6E-3	1,3E-3
Mg				3,8E-9	7,7E-8	6,0E-5	6,0E-5	4,7E-5
Fe	7,9-11	7,9-11	7,9-11	7,9-11	7,9-11	3,0E-6	3,0E-6	2,6E-6
Al			1,1E-7	1,1E-7	1,1E-7	3,6E-10	3,6E-10	3,6E-10
Si					5,6E-6	1,0E-4	1,0E-4	1,0E-4
C	3,5E-4	3,5E-4	3,5E-4	3,5E-4	3,5E-4	3,7E-3	3,7E-3	4,2E-4
pH	4,91	4,91	4,91	4,91	4,92	7,32	7,32	7,37
Eh, мВ	0,763	0,763	0,763	0,763	0,762	-0,133	-0,133	-0,136
Кварц						+	+	+
К-слюда								+
Хлорит						+	+	+
Каолинит					+	+	+	+
Кальцит						+	+	+
Доломит						+	+	+
Гиббсит			+	+	+			
Гематит	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 2.18

Химический состав (мас. %) пород, принятый при моделировании

Компоненты	Ультра-основные породы	Основные породы	Гранитоиды	Карбонатные породы платформ	Алевро-песчаные породы платформ	Глинистые породы платформ
SiO ₂	38,55	49,22	71,57	7,02	76,39	58,04
TiO ₂	0,15	0,79	0,35	0,1	0,55	0,86
Al ₂ O ₃	1,40	17,08	14,75	1,42	7,98	16,28
Fe ₂ O ₃	2,55	2,62	0,76	0,64	1,86	1,92
FeO	6,06	6,39	1,50	0,42	1,21	4,09
MnO	0,12	0,13	0,07	0,05	0,10	0,08
MgO	45,14	7,42	0,96	8,05	1,38	2,44
CaO	0,85	12,00	1,89	40,98	2,86	3,53
Na ₂ O	0,11	2,72	3,12	0,16	1,12	1,03
K ₂ O	0,07	0,50	4,25	0,35	2,12	3,72
H ₂ O	4,78	0,94	0,73	1,20	1,98	5,09
P ₂ O ₅	0,15	0,36	0,12	0,08	0,11	0,14
CO ₂	–	–	–	38,45	2,04	3,21
SO ₃	–	–	–	0,95	0,18	0,51
F	0,01	0,037	0,08	0,039	0,039	0,072
Cl	0,005	0,005	0,024	0,075	0,091	0,132
S	0,01	0,03	0,04	0,16	0,14	0,35
C	0,01	0,01	0,03	0,28	0,22	0,68

большим числом порций воды. Отметим, что окислительно-восстановительная среда системы порода–вода сохраняется при изменении T : Ж вплоть до разрушения буферирующей минеральной ассоциации хлорит/пирит (гранит) или хлорит/гематит (известняк) (рис. 2.21).

Условия формирования инфильтрационной метасоматической колонки и моделирование метасоматических процессов в протяженных гидротермальных системах при использовании многоволнового проточного ступенчатого реактора (МПСР) досконально разобраны в монографии [Гричук, 2000].

2.7.3. Равновесно-кинетическая модель

Опыт компьютерного моделирования условий формирования химического состава природных водных растворов (сравнение модельных и реальных составов подземных вод) привел нас к выводу, что необходимо учитывать различия в скорости растворения минералов, так как удельные скорости растворения минералов различаются на 10–15 порядков (см. табл. 2.10).

Мы учитывали различия в скорости растворения минералов, используя параметр моделирования равновесного состояния (баланс масс компонентов системы). Для этого состав породы (табл. 2.18) описывался массами нормативных минералов (табл. 2.19). На каждом этапе расчета, который соответствовал некоторому времени t , баланс масс системы порода–вода принимали равным сумме масс компонентов водной фазы, причем только тех количеств (M) каждого из твердых веществ, которые могут раствориться за выбранный период времени.

Таблица 2.19

Минеральный состав (мас. %) горных пород, принятый при моделировании (слева от черты) и степень протекания реакции растворения (ξ) данного минерала (справа от черты, lg ξ)

Минералы (минералы)	Ультраосновные породы	Основные породы	Гранитоиды	Карбонатные породы платформ	Алевритовые породы платформ	Глинистые породы платформ
SiO ₂	-	-	31,5/-4	4,18/-4	58,88/-4	30,23/-4
Al ₂ O ₃	-	-	1,88/-5	-	-	-
KAlSi ₃ O ₈	0,43/-6	2,98/-6	25,3/-6	0,30/-6	4,05/-6	3,76/-6
NaAlSi ₃ O ₈	0,98/-5	23,2/-5	26,6/-5	1,31/-5	9,38/-5	8,77/-5
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	3,28/-4	33,2/-4	8,65/-4	0,14/-4	1,0/-4	0,93/-4
CaSiO ₃	0,05/-3	10,7/-3	-	-	-	-
MgSiO ₃	1,90/-4	10,8/-4	2,41/-4	-	-	-
FeSiO ₃	0,15/-4	4,98/-4	1,69/-4	-	-	-
Mg ₂ SiO ₄	81,5/-5	5,49/-5	-	-	-	-
Fe ₂ SiO ₄	7,18/-5	2,78/-5	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄	3,89/-7	3,83/-7	1,11/-7	-	-	-
FeTiO ₃	0,30/-7	1,51/-7	0,67/-7	-	1,07/-7	-
Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	-	-	-	0,10/-7	0,55/-7	0,86/-7
TiO ₂	0,11/-7	0,13/-7	0,07/-7	-	-	-
MnO	-	-	-	0,06/-7	0,12/-7	0,10/-7
MnO ₂	-	-	-	3,09/-5	15,11/-5	33,23/-5
K ₄ MgFeAl ₁₃ Si ₁₆ O _{60,5} H ₁₀	0,37/-6	0,47/-6	0,28/-6	0,28/-6	0,39/-6	0,50/-6
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-	-	-	37,51/-3	8,74/-2	0,48/-2
CaMg(CO ₃) ₂	-	-	-	50,55/-2	-	5,45/-2
CaCO ₃	-	-	-	1,99/-1	0,37/-1	1,11/-1
CaSO ₄ · 2H ₂ O	0,02/-4	0,074/-4	0,16/-4	0,08/-1	0,08/-3	0,15/-3
CaF ₂	0,02/-3	0,06/-3	0,08/-3	0,30/-2	0,26/-3	0,65/-3
FeS ₂	0,008/-1,-2	0,008/-1,-2	0,04/-1,-2	0,120/-2	0,150/-1	0,220/-1
NaCl	0,01/-2	0,01/-2	0,03/-2	0,28/-3	0,22/-3	0,68/-3
С _{орг}	-	-	-	-	-	-

Последние определяют из выражения

$$M = k \cdot S \cdot t, \quad (2.100)$$

где k – удельная начальная скорость растворения (моль \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$), экспериментально определенная в лабораторных условиях; S – площадь взаимодействия минерала и водного раствора, принятая как объем минерала в породе в степени $2/3$ ($V^{2/3}$); t – время взаимодействия. Таким образом, на каждом шаге моделирования соотношение масс минералов $M_1, M_2 \dots M_n$, вступивших в реакцию с водной фазой, зависит от соотношения величин произведения их удельных скоростей растворения на $V^{2/3}$:

$$M_1 : M_2 : \dots M_n = k_1 V^{2/3} : k_2 V^{2/3} : \dots k_n V^{2/3}. \quad (2.101)$$

Галит (NaCl) – минерал, с которым связано содержание Cl в осадочных породах, поэтому используя минеральный состав основных типов осадочных пород (табл. 2.19) и начальные скорости растворения минералов (табл. 2.10), мы считали величины ($kV^{2/3}$) для основных минералов горных пород. Оказалось, что величина ($kV^{2/3}$) для галита больше, чем для других основных минералов. Следовательно, если галит полностью (на 100%) растворится за стартовый период времени, то остальные минералы растворятся лишь частично. Иными словами, в каждой порции породы степень растворения любого минерала (ξ) может быть нормирована относительно галита, степень растворения которого принята равной 1 ($\lg \xi_{\text{NaCl}} = 0$, табл. 2.19).

Основанием для такого подхода служит конгруэнтный характер первых этапов растворения даже инконгруэнтно растворяющихся алюмосиликатов. Если водная фаза оказывается пересыщенной относительно растворяющихся минералов или иных фаз системы, введенных в список потенциальных, то массы выделившихся в осадок минералов возвращаются в баланс масс твердого вещества рассматриваемой системы порода–вода для расчета на последующем шаге.

Положенное в основу уравнения (2.101) допущение о сохранении постоянства соотношения скоростей растворения разных минералов во времени приемлемо для состояния вдали от насыщения. Действительно, скорость растворения твердого вещества уменьшается по мере приближения к равновесному состоянию (насыщению) согласно выражению

$$R_{(t)} = k(1 - \varphi_{(t)})^p, \quad R_{(t)} \cong k \quad \text{при} \quad \varphi_{(t)} < 0,1, \quad (2.102)$$

где $\varphi_{(t)} = Pa_i / PR^0$ – отношение произведения активностей компонентов твердой фазы в водном растворе в момент времени t к термодинамическому произведению активности этой фазы при рассматриваемых температуре и давлении; k – константа скорости растворения, соответствующая начальной удельной скорости ($\varphi = 0$); p – эмпирический коэффициент, обычно изменяющийся от 0,5 до 2.

2.7.4. Верификация результатов равновесно-кинетического моделирования систем порода–вода

Обратимся к сравнению результатов моделирования геохимических процессов в системах порода–вода с природными наблюдениями. Такое сравнение выполним применительно к следующим вопросам:

– какой химический состав воды формируется при взаимодействии атмосферных осадков с гранитными породами;

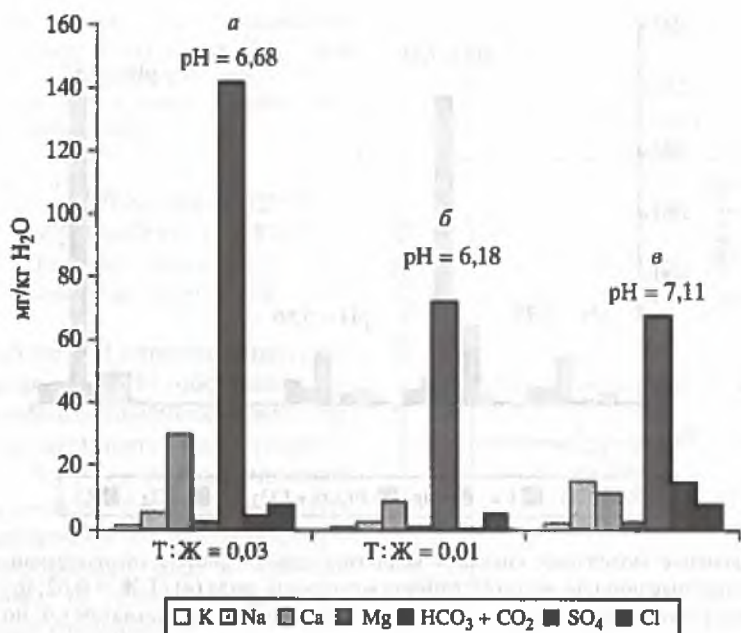


Рис. 2.22. Сравнение модельных составов водного раствора (а, б), равновесного с гранитной породой (Т:Ж = 0,03 + 0,1; $\lg P_{\text{CO}_2} = -1,7$), и состава, установленного по исследованиям реальных природных вод, равновесных с гранитной породой (в), по [Pac'es, 1973]

- как влияет горизонтальная климатическая геохимическая зональность формирования грунтовых вод на их химический состав;
- как влияет интенсивность водообмена в гидрогеологических структурах на химический состав грунтовых вод?

Результаты моделирования и их сравнение с реальностью при решении первых двух вопросов представлены на рис. 2.22–2.24, которые построены следующим образом [Рыженко, Крайнов, 2003]: слева – модельные составы, справа – усредненный состав природной воды. Под рисунком указаны полученные в результате моделирования отношения масс породы и воды и парциальное давление CO_2 , при которых состав модельных растворов соответствует составу усредненного анализа природной воды. Из сравнения компонентного состава модельных и природных водных растворов (по содержаниям компонентов и pH на гистограммах) можно представить, какие системы порода–вода формируют эти природные растворы.

На рис. 2.22 обратим внимание на то, что при определенных Т:Ж отношениях может быть достигнуто полное соответствие состава модельных растворов с реальным составом грунтовых вод, формирующихся в гранитных породах [Pac'es, 1988].

На рис. 2.23 и 2.24 видно, как изменяется химический состав грунтовых вод при переходе от регионов с умеренным климатом к зоне континентального засоления, а также, что существует соответствие составов, полученных при моделировании, с усредненными составами природных вод [Шварцев, 1998].

Далее обратимся к разрешению третьего вопроса и оценим, как влияет интенсивность водообмена на химический состав грунтовых вод. Опираясь на результаты гидрогеохимических исследований реальных объектов [Гидрогеохимические

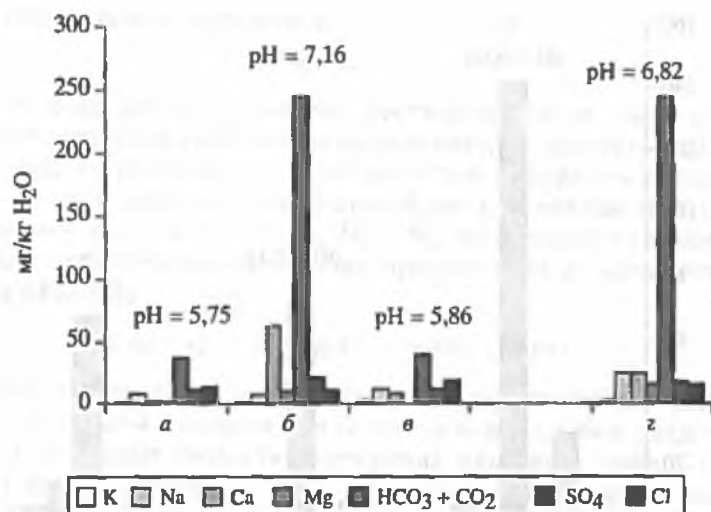


Рис. 2.23. Сравнение модельных составов водного раствора систем алевропесчаные породы-вода (а), карбонатные породы-вода (б), глинистые породы-вода (в) ($T:Ж = 0,02$; $\lg P_{CO_2} = -1,9$) и усредненного состава природных вод в провинциях с умеренным климатом (з), по [Шварцев, 1998]

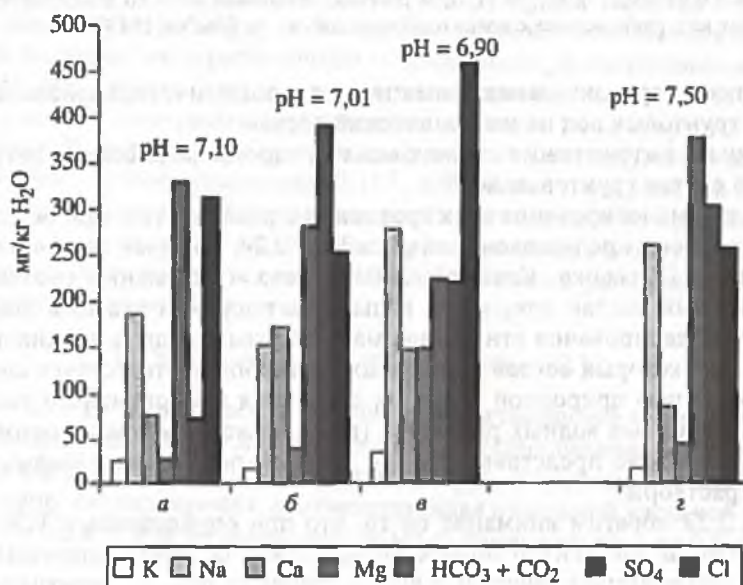


Рис. 2.24. Сравнение модельных составов водных растворов систем алевропесчаные породы-вода (а), карбонатные породы-вода (б), глинистые породы-вода (в) ($T:Ж = 0,35$; $\lg P_{CO_2} = -1,7$) и усредненного состава природных вод в зонах континентального засоления (з), по [Шварцев, 1998]

Рис. 2.25. Зависимость между отношениями реагирующих масс порода:вода (Т:Ж) для модельных водных растворов зоны гипергенеза, условно имитирующих время водообмена, и модулем стока

исследования..., 1985], для разграничения гидрогеологических структур по интенсивности водообмена мы предлагаем использовать величину Т:Ж отношения.

В работе [Гидрогеохимические исследования..., 1985] обобщены результаты гидрогеохимических исследований вод зоны гипергенеза на территории бывш. СССР (гидрогеохимический фон) и установлено формирование пяти типов химического состава инфильтрационных природных вод: Ia (районы высокогорья), Ib (приподнятые части водосборных площадей), II (склоны водосборных площадей), III (базисы эрозии) и IV (зоны аридного климата, подсос вод соленосных отложений). Используя известную из гидрогеологии зависимость между минерализацией вод и модулем стока, а также между минерализацией модельных растворов и Т:Ж отношением, мы построили зависимость между Т:Ж отношением и модулем стока (рис. 2.25).

Моделирование выполнено для систем, открытых относительно O_2 и CO_2 атмосферы при парциальном давлении $\ln P_{CO_2} = -2 \pm 0,5$, чтобы получить в модельном растворе величины рН, близкие к установленным в [Гидрогеохими-

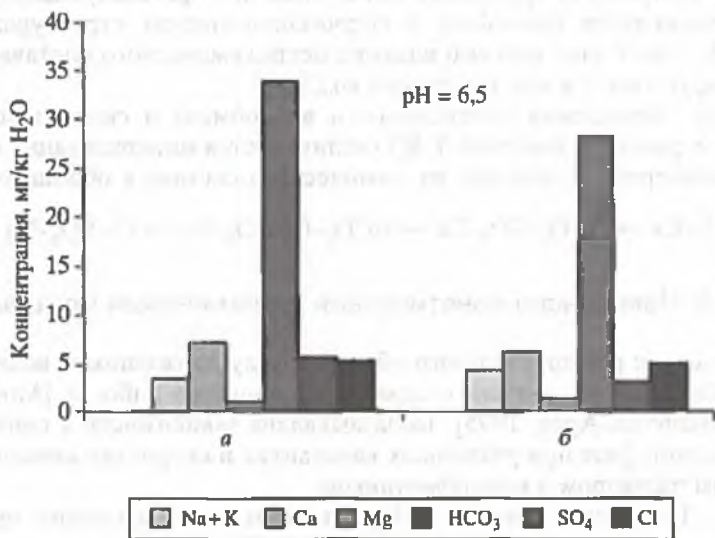
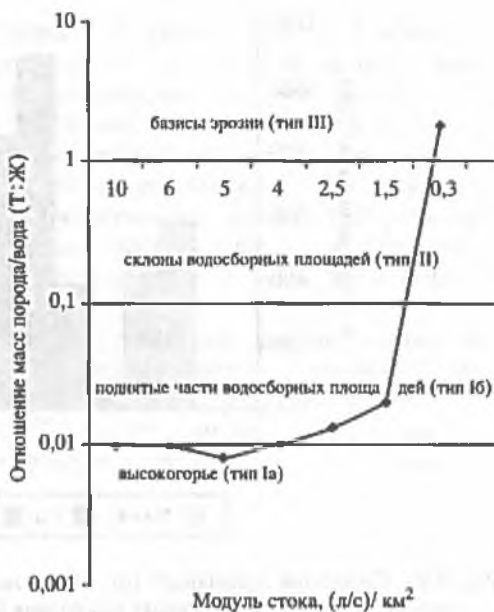


Рис. 2.26. Сравнение модельного (а) химического состава водных растворов и усредненного (б) химического состава природных вод высокогорья, по [Зайцев, 1985]

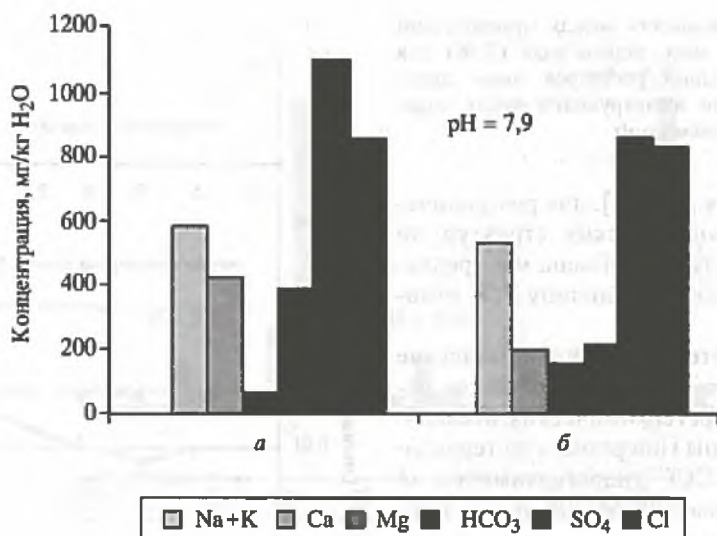


Рис. 2.27. Сравнение модельного (а) химического состава водных растворов и усредненного (б) химического состава природных вод уровня базиса эрозии, по [Зайцев, 1985]

ческие исследования..., 1985]. Моделирование проводилось для всех типов условий формирования инфильтрационных вод, но в качестве иллюстраций на рис. 2.26 и 2.27 представлены результаты для крайних типов.

Помимо установления факта соответствия модельных и природных составов водных растворов, результаты верификации равновесно-кинетического моделирования систем порода–вода свидетельствуют, что, во-первых, формирование грунтовых вод даже в гидрогеологических структурах с высокой интенсивностью водообмена может быть выражено равновесно-кинетическими моделями; во-вторых, формирование грунтовых вод происходит при следующих условиях:

1) чем интенсивнее водообмен в гидрогеологических структурах (низкие значения Т:Ж), тем более значимо влияние петрохимического состава пород на состав формирующихся в них грунтовых вод;

2) по мере уменьшения интенсивности водообмена в гидрогеологических структурах (возрастание значений Т:Ж) увеличивается минерализация вод и происходит закономерное изменение их химического состава в обобщенном ряду:



2.7.5. Равновесно-кинетическая динамическая модель

Моделирование реакции ионного обмена между движущимся водным потоком и ионообменником (донным осадком) выполнено в работах [Mironenko et al., 1994; Spasennych, Apps, 1995]. Была выявлена зависимость в снижении активности в водной фазе при различных константах и скоростях ионного обмена между водным раствором и ионообменником.

В работе [Тутубалин, Гричук, 1997] алгоритм многоволнового проточного ступенчатого реактора используется для построения равновесно-динамической модели формирования конвективной гидротермальной системы с учетом соотношения скорости фильтрации водного раствора и скорости взаимодействия

между минералами породы и водным раствором. Эта работа является фактически первой попыткой совместить в одной задаче динамику движения водного флюида через породу и полное химическое взаимодействие компонентов системы. На первом этапе рассчитываются линии движения точечных порций раствора, а также термобарические условия и скорости фильтрации для каждого участка моделируемого пространства (численное решение уравнения Дарси и уравнения теплопереноса). На втором этапе методом проточного ступенчатого реактора (программа GBFLOW) рассчитываются равновесные составы водного раствора и минеральной ассоциации системы порода-вода для каждого участка моделируемого пространства.

Масса породы, прореагировавшей с водным раствором, рассчитывалась по уравнению, аналогичному (2.100), в котором использовалась "объемная" скорость реакции. Принималось, что величина kS зависит от температуры согласно обобщению [Wood, Walther, 1983]: $k = 2900/T \text{ K}^{-6,85}$, а время прохождения порции морской воды через конвективную систему дна океана составляет примерно 1000 лет.

Жуль

Глава 3

МИГРАЦИОННЫЕ ФОРМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

3.1. Значение миграционных форм химических элементов в гидрогеохимии

К основным достижениям в области геохимии природных вод за последние 40 лет относится открытие многообразных 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 воды и пород невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная их миграционных форм в подземных водах с различным химическим составом. 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 незначительна. В случае нахождения этих элементов в водах в виде комплексных соединений с фтором, с органическими веществами и пр., они гораздо труднее подвергаются гидролизу, и интервал их осаждения из подземных вод может быть сдвинут далеко в щелочную сторону. Геохимическим последствием 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 процессах ионообменных и сорбционного соосаждения, так как в обмен и сорбцию вступают не только простые катионы и анионы, но и соединения с иной величиной 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, часто представляющих собой 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 построен ряд: арсин AsH_3 > арсениды > арсенаты > органические соединения As.

Биогеохимический эффект сложных состояний элементов не адекватен эффекту их простых форм. Так, фтор (при содержании > 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 металлоорганических форм Pb и Hg иногда значительно сильнее, чем неорганических. Связывание Cd, Cu, Pb, Hg в фульватные и гуматные компоненты резко понижает их вредное воздействие.

И, наконец, имеются значительные химико-аналитические последствия существования различных форм элементов в подземных водах. Это происходит оттого, что многие методы аналитического определения химических элементов в водах (особенно колориметрического) разработаны только на их определенные химические состояния, поэтому существуют противоречия между формами определения элементов при химическом анализе подземных вод и их конкретными состояниями в них. В результате этого в водах может не обнаруживаться часть концентраций элементов и, следовательно, данные об их истинных содержаниях будут недостоверны. 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 в истинно растворенном состоянии. К взвесям относят частицы, имеющие размер более 0,5 мкм, частицы меньшего размера – коллоидные и растворенные формы. Границу между ними в большинстве случаев провести трудно, так как она подвижна и зависит от химических свойств элементов и образующих 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 прифильтровых 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 только некоторые микроэлементы могут образовывать коллоиды в подземных водах (например, 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 Fe(III): $Fe^{3+} + nOH^- = Fe(OH)_n^{3-n} \rightarrow Fe(OH)_3$ происходит полимеризация, т.е. объединение молекул мономера в крупные коллоидные макромолекулы $[Fe(OH)_3]_n$, способствующие образованию минерального гидроксида железа – лимонита $HFeO_2 \cdot nH_2O$. Многие элементы также образуют коллоидные формы 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, поэтому 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 отметить, что в подземных водах происходит не только диссоциация веществ на отдельные ионы, но идет и противоположный процесс ассоциации этих ионов в сложные соединения. Ассоциация ионов – образование из противоположно заряженных простых ионов более сложных частиц-ассоциатов. Чем больше концентрация веществ в подземных водах, тем большее значение имеет в них 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, в подземных водах кальций образует следующие комплексные соединения: $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $CaSO_4^0$, $Ca(SO_4)_2^{2-}$, $CaCl^+$; магний – $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$, $MgSO_4^0$, $Mg(SO_4)_2^{2+}$, $MgCl^+$ и др.; свинец – $PbHCO_3^+$, $PbCO_3^0$, $PbSO_4^0$, $Pb(SO_4)_2^{2-}$, $PbCl^+$, $PbCl_2^0$, $PbHS^+$ и др.; бериллий – BeF^+ , BeF_2^0 , BeF_3^- , BeF_4^{2-} , $BeCO_3^0$, $Be(OH)_n^{2-n}$ и др.; алюминий – и др.

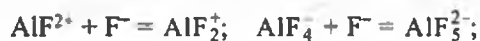
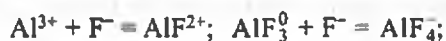
В любом комплексном соединении выделяют центральную группу (ядро) и окружающие ее лиганды (или адденды)¹. Роль центральной группы в большинстве комплексов играют катионы: простые – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и т.д. или более сложные типа иона уранила UO_2^{2+} ванадила VO^{2+} и др. Совокупность лигандов, непосредственно связанных с ядром, называют *координационной сферой*, а их число *координационным числом*. Это координационное число не всегда совпадает с зарядом иона (чаще оно больше). Причина заключается в том, что координационное число определяется законами кристаллохимии и зависит от отношения заряда и радиуса иона. Так, бериллий и свинец при заряде 2 имеют координационное число 4, и это означает, что они могут присоединить до четырех анионолигандов. 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



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 служат 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 $\text{AlF}_6^{3-} \leftrightarrow \text{AlF}_5^{2-} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{AlF}_4^- + 2\text{F}^- \leftrightarrow \text{AlF}_3^0 + 3\text{F}^- = \text{AlF}_2^+ + 4\text{F}^- \leftrightarrow \text{AlF}^{2+} + 5\text{F}^- \leftrightarrow$

¹ 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.

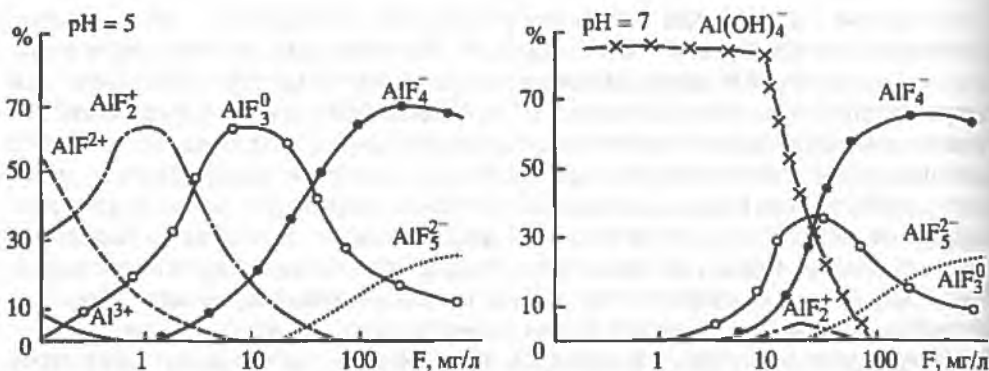
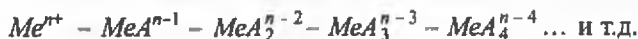


Рис. 3.1. Соотношение между формами алюминия в системе $\text{Al}^{3+}\text{-F}^{-}\text{-OH}^{-}$ при pH, равном 5 и 7 (расчетные данные для 25 °C)

$\leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^{-}$). Поэтому применяют полную (K) и ступенчатые (K_1, K_2, \dots, K_i) константы нестойкости комплексных соединений, связанные между собой выражением $K_{\Sigma} = K_1 \cdot K_2 \dots K_i$ или $pK_{\Sigma} = pK_1 + pK_2 + \dots pK_i$.

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 номера ступеней комплексообразования ступенчатая константа устойчивости этих соединений уменьшается: $pK_{\text{BeF}^+} \approx 5$, $pK_{\text{BeF}_4^-} \approx 2$.

Константы нестойкости (и устойчивости) комплексных соединений, а также их стандартные свободные энергии, позволяющие вычислять эти константы, приведены во многих справочных изданиях [Наумов и др., 1971; Smith, Martel, 1977; Sverjensky et al., 1977].

В табл. 2.5, 3.1–3.5 мы приводим наиболее значимые константы наиболее распространенных в подземных водах комплексных соединений для различных химических элементов. 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 – бинарные комплексы типа MeL , например, CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , NaSO_4^- и т.д.

Смешанные комплексы – комплексы, в состав которых входят разные лиганды. Примерами таких комплексов могут быть $\text{Fe}(\text{OH}, \text{ФК})^0$, $\text{BeF}(\text{OH})^{2-}$ и т.д.

Полиядерные комплексы – сложные комплексы, в которых лиганд может образовать связь с другим центральным атомом, играя роль мостика между цент-

Таблица 3.1
Значения pK_n^0 диссоциации оснований при 25 °С, 1 бар

Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0	Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0
Li ⁺	0,36	-	-	-	-	In ³⁺	10,00	10,18	9,42	-	-
Na ⁺	-0,22	-	-	-	-	Ge ⁴⁺	16,50	15,07	13,37	11,31	-
K ⁺	-0,46	-	-	-	-	Sn ⁴⁺	14,09	13,69	13,45	12,99	-
Rb ⁺	-0,47	-	-	-	-	Hg ⁺	0,79	0,25	-	-	-
Cs ⁺	-0,52	-	-	-	-	Tl ⁺	0,98	0,37	-	-	-
Be ²⁺	8,60	5,76	-	-	-	Ge ²⁺	11,18	10,37	-	-	-
Mg ²⁺	2,56	1,74	0,59	-	-	Sn ²⁺	10,60	10,34	-	-	-
Ca ²⁺	1,15	0,36	-0,65	-	-	Pb ²⁺	6,29	4,59	-	-	-
Sr ²⁺	0,71	0,14	-0,77	-	-	As ³⁺	13,81	12,75	11,39	-	-
Ba ²⁺	0,53	-0,01	-0,86	-	-	Sb ³⁺	12,83	11,95	12,80	-	-
Al ³⁺	9,06	8,57	7,85	-	-	Bi ³⁺	12,91	11,09	9,14	-	-
Sc ³⁺	9,70	8,60	7,60	4,10	-	U ⁴⁺	13,35	12,05	10,80	9,50	8,30
Y ³⁺	6,30	5,30	4,40	3,50	-	Th ⁴⁺	10,80	10,27	9,23	9,80	8,30
La ³⁺	5,50	3,10	3,90	2,70	-	V ³⁺	11,74	8,21	5,94	-	-
Zr ⁴⁺	14,30	12,00	10,60	9,40	7,70	Cr ³⁺	10,00	8,30	6,00	-	-
Hf ⁴⁺	13,75	11,85	10,40	9,30	7,50	Mn ³⁺	-	10,42	7,57	-	-
Cu ⁺	1,68	0,94	-	-	-	Fe ³⁺	11,81	10,52	7,67	-	-
Ag ⁺	2,00	1,50	-	-	-	Mn ²⁺	3,41	2,39	1,40	0,50	-
Au ⁺	6,04	5,48	-	-	-	Fe ²⁺	4,50	2,90	3,60	-1,00	-
Zn ²⁺	5,04	6,06	-	-	-	Co ²⁺	4,35	4,85	1,30	-0,80	-
Cd ²⁺	3,92	3,73	-	-	-	Ni ²⁺	4,14	6,06	2,30	0,0	-
Hg ²⁺	10,57	11,23	-	-	-	Cu ²⁺	4,70	3,50	2,20	-0,32	-
Ga ³⁺	11,40	10,70	9,60	-	-	NH ₄ ⁺	4,75	-	-	-	-

Таблица 3.2
Значения pK_n^0 диссоциации карбонатов при 25 °С, 1 бар

Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0
Li ⁺	1,45	-0,33	-	-	In ³⁺	7,60	6,22	-	-
Na ⁺	1,32	-0,34	-	-	Ge ⁴⁺	12,29	10,31	7,40	-
K ⁺	1,18	-0,33	-	-	Sn ⁴⁺	11,75	9,87	7,13	-
Rb ⁺	1,13	-0,33	-	-	Hg ⁺	3,33	1,74	-	-
Cs ⁺	1,10	-0,32	-	-	Tl ⁺	3,20	1,73	-	-
Be ²⁺	5,13	3,21	-	-	Ge ²⁺	7,50	5,69	-	-
Mg ²⁺	3,41	1,59	-	-	Sn ²⁺	7,17	5,50	-	-
Ca ²⁺	3,15	1,44	-	-	Pb ²⁺	7,00	5,41	-	-
Sr ²⁺	2,95	1,35	-	-	As ³⁺	9,82	7,90	-	-
Ba ²⁺	2,78	1,29	-	-	Sb ³⁺	9,42	7,62	-	-
Al ³⁺	8,43	5,78	-	-	Bi ³⁺	8,92	7,25	-	-
Sc ³⁺	10,10	5,49	-	-	U ⁴⁺	11,16	9,41	6,84	-
Y ³⁺	6,94	5,28	-	-	Th ⁴⁺	11,03	9,30	6,78	-
La ³⁺	6,16	5,11	-	-	V ³⁺	9,68	7,80	-	-
Zr ⁴⁺	11,65	9,80	7,09	-	Cr ³⁺	9,70	7,84	-	-
Hf ⁴⁺	11,68	9,82	7,10	-	Mn ³⁺	9,66	7,79	-	-
Cu ⁺	3,56	1,78	-	-	Fe ³⁺	9,72	7,84	-	-
Ag ⁺	3,40	1,79	-	-	Mn ²⁺	4,10	3,13	-	-
Au ⁺	3,30	1,78	-	-	Fe ²⁺	4,73	3,17	-	-
Zn ²⁺	4,75	2,86	-	-	Co ²⁺	4,91	3,19	-	-
Cd ²⁺	4,35	2,74	-	-	Ni ²⁺	5,37	3,23	-	-
Hg ²⁺	10,94	9,27	-	-	Cu ²⁺	6,75	3,19	-	-
Ga ³⁺	8,79	6,50	-	-					

Таблица 3.3

Значения pK_n^0 диссоциации гидрокарбонатов при 25 °С, 1 бар

Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0
Li ⁺	-0,20	-0,64	-	-	In ³⁺	1,94	1,48	0,80	-
Na ⁺	-0,27	-0,69	-	-	Ge ⁴⁺	3,74	3,19	2,38	1,60
K ⁺	-0,35	-0,73	-	-	Sn ⁴⁺	3,38	2,87	2,13	1,41
Rb ⁺	-0,38	-0,74	-	-	Hg ⁺	-0,32	-0,74	-	-
Cs ⁺	-0,40	-0,76	-	-	Tl ⁺	-0,38	-0,75	-	-
Be ²⁺	1,10	0,60	-	-	Ge ²⁺	0,87	0,41	-	-
Mg ²⁺	0,87	0,40	-	-	Sn ²⁺	0,67	0,25	-	-
Ca ²⁺	0,68	0,26	-	-	Pb ²⁺	0,57	0,17	-	-
Sr ²⁺	0,58	0,18	-	-	As ³⁺	2,24	1,74	0,99	-
Ba ²⁺	0,50	0,12	-	-	Sb ³⁺	1,99	1,52	0,83	-
Al ³⁺	2,29	1,78	1,02	-	Bi ³⁺	1,68	1,25	0,62	-
Sc ³⁺	2,00	1,53	0,84	-	U ⁴⁺	3,00	2,53	1,85	1,19
Y ³⁺	1,82	1,37	0,72	-	Th ⁴⁺	2,92	2,46	1,79	1,14
La ³⁺	1,68	1,25	0,62	-	V ³⁺	2,15	1,66	0,93	-
Zr ⁴⁺	3,32	2,82	2,08	1,37	Cr ³⁺	2,18	1,68	0,95	-
Hf ⁴⁺	3,34	2,83	2,10	1,38	Mn ³⁺	2,14	1,65	0,93	-
Cu ⁺	-0,20	-0,64	-	-	Fe ³⁺	2,15	1,66	0,94	-
Ag ⁺	-0,29	-0,69	-	-	Mn ²⁺	0,80	0,35	-	-
Au ⁺	-0,34	-0,72	-	-	Fe ²⁺	0,84	0,38	-	-
Zn ²⁺	0,86	0,40	-	-	Co ²⁺	0,86	0,40	-	-
Cd ²⁺	0,72	0,29	-	-	Ni ²⁺	0,90	0,43	-	-
Hg ²⁺	0,69	0,27	-	-	Cu ²⁺	0,87	0,41	-	-
Ga ³⁺	2,18	1,68	0,95	-					

Таблица 3.4

Значения pK_n^0 диссоциации хлоридов при 25 °С, 1 бар

Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0	Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0
Li ⁺	-0,98	-1,59	-	-	-	In ³⁺	3,26	3,12	-0,55	-1,37	-
Na ⁺	-1,36	-1,68	-	-	-	Ge ⁴⁺	2,46	1,39	-0,19	-1,72	-4,00
K ⁺	-0,70	-1,76	-	-	-	Sn ⁴⁺	1,43	0,56	-0,73	-1,98	-4,00
Rb ⁺	-0,55	-1,78	-	-	-	Hg ⁺	0,59	0,07	-	-	-
Cs ⁺	-0,39	-1,80	-	-	-	Tl ⁺	0,51	-0,07	-	-	-
Be ²⁺	0,32	-0,86	-1,85	-	-	Ge ²⁺	1,90	1,23	-	-	-
Mg ²⁺	0,66	-0,01	-1,00	-	-	Sn ²⁺	1,51	0,74	-	-	-
Ca ²⁺	0,26	-0,32	-1,17	-	-	Pb ²⁺	1,58	0,24	-	-	-
Sr ²⁺	0,06	-0,48	-1,27	-	-	As ³⁺	4,49	3,65	2,40	1,19	-
Ba ²⁺	-0,10	-0,60	-1,34	-	-	Sb ³⁺	3,83	3,11	2,05	1,02	-
Al ³⁺	1,99	0,57	-0,20	-1,45	-	Bi ³⁺	2,85	2,20	1,71	0,62	-
Sc ³⁺	0,92	0,95	-0,56	-1,60	-	U ⁴⁺	1,46	0,29	-0,77	-1,81	-3,35
Y ³⁺	0,77	-0,23	-0,83	-1,76	-	Th ⁴⁺	1,39	-0,91	-0,90	-1,90	-3,37
La ³⁺	0,80	-0,55	-1,01	-1,87	-	V ³⁺	1,06	0,26	-0,91	-2,02	-
Zr ⁴⁺	1,57	-0,10	-0,67	-2,02	-	Cr ³⁺	0,62	0,33	-0,87	-2,03	-
Hf ⁴⁺	1,65	-0,10	-0,67	-2,02	-	Mn ³⁺	1,00	0,23	-0,93	-2,06	-
Cu ⁺	2,33	2,03	1,34	-	-	Fe ³⁺	1,48	0,96	-1,45	-2,02	-
Ag ⁺	3,27	1,96	1,53	-	-	Mn ²⁺	0,66	-0,22	-0,99	-	-
Au ⁺	696	6,47	-	-	-	Fe ²⁺	0,32	-0,15	-1,11	-	-
Zn ²⁺	0,49	-0,18	-1,15	-	-	Co ²⁺	0,57	-0,11	-1,08	-	-
Cd ²⁺	1,97	0,62	-0,19	-	-	Ni ²⁺	0,72	-0,03	-1,04	-	-
Hg ²⁺	7,43	6,82	0,21	-	-	Cu ²⁺	0,40	-0,10	-1,08	-	-
Ga ³⁺	0,89	0,11	-1,12	-2,28	-						

Таблица 3.5

Значения pK_n^0 диссоциации фторидов при 25 °С, 1 бар

Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0	Катион	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0
Li ⁺	0,13	-0,62	-	-	-	In ³⁺	4,60	3,50	2,20	1,21	-
Na ⁺	-0,61	-1,27	-	-	-	Ge ⁴⁺	9,26	8,26	6,78	5,25	3,18
K ⁺	-0,78	-1,35	-	-	-	Sn ⁴⁺	7,92	7,11	5,88	4,81	2,83
Rb ⁺	-0,83	-1,38	-	-	-	Hg ⁺	0,29	-0,33	-	-	-
Cs ⁺	-0,88	-1,39	-	-	-	Tl ⁺	0,10	-0,45	-	-	-
Be ²⁺	5,61	4,07	2,79	-	-	Ge ²⁺	2,96	2,10	0,88	-	-
Mg ²⁺	1,80	1,18	0,03	-	-	Sn ²⁺	2,13	1,47	0,50	-	-
Ca ²⁺	1,10	0,24	-0,75	-	-	Pb ²⁺	2,06	1,36	0,51	-	-
Sr ²⁺	0,68	0,06	-0,85	-	-	As ³⁺	3,83	2,94	1,63	0,38	-
Ba ²⁺	0,32	-0,07	-0,93	-	-	Sb ³⁺	3,08	2,30	1,15	0,04	-
Al ³⁺	7,01	5,72	3,98	2,96	-	Bi ³⁺	2,28	1,61	0,62	-0,67	-
Sc ³⁺	7,03	6,04	4,14	2,86	-	U ⁴⁺	10,23	6,07	6,90	4,16	2,59
Y ³⁺	4,80	3,94	3,27	2,01	-	Th ⁴⁺	8,45	6,67	4,68	3,40	2,46
La ³⁺	3,60	3,78	2,79	1,83	-	V ³⁺	4,82	3,97	2,73	1,58	-
Zr ⁴⁺	9,80	8,08	6,00	5,00	4,00	Cr ³⁺	5,21	3,90	2,61	1,60	-
Hf ⁴⁺	10,29	8,87	7,00	6,00	5,20	Mn ³⁺	5,44	4,60	3,21	2,23	-
Cu ⁺	0,59	-0,15	-	-	-	Fe ³⁺	6,00	4,76	3,03	2,23	-
Ag ⁺	0,36	-0,26	-	-	-	Mn ²⁺	1,32	0,41	-0,66	-	-
Au ⁺	0,24	-0,66	-	-	-	Fe ²⁺	1,42	0,49	-0,61	-	-
Zn ²⁺	1,15	0,73	-0,39	-	-	Co ²⁺	1,02	0,54	-0,58	-	-
Cd ²⁺	1,08	0,33	-0,55	-	-	Ni ²⁺	1,12	0,63	-0,53	-	-
Hg ²⁺	1,63	0,42	-0,55	-	-	Cu ²⁺	1,52	0,54	-0,59	-	-
Ga ³⁺	5,28	4,33	2,60	1,69	-						

ральными ионами. Такие комплексы могут содержать два и более центральных ионов. Примерами подобных полиядерных комплексов являются $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Be_2(OH)_3^+$ и др.

Хелат – 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

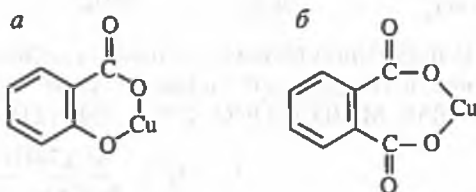
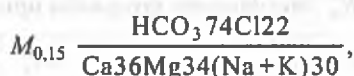


Рис. 3.2. Хелатизация иона меди Cu^{2+} салициловой (а) и фталевой (б) кислотами

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, 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;

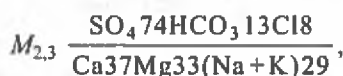
Ca 10,0; Mg 6,0; Fe 1,1; Cu 0,011; Pb 0,010; Mn 1,3; HCO₃ 78,0; SO₄ 3,0; Cl 13,0; ФК 31,8; pH 6,5; Eh +330 мВ;



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

<i>Кальций:</i>				<i>РbHCO₃⁺</i>	2,25
Ca ²⁺	98,15	FeHCO ₃ ⁺	5,31	PbCO ₃ ⁰	0,1
CaSO ₄ ⁰	0,38	FeCO ₃ ⁰	0,59	PbCl ⁺	0,7
CaHCO ₃ ⁺	0,78	FeCl ⁺	0,05	PbФК ⁰	31,15
CaCO ₃ ⁰	0,01	Fe(HCO ₃) ₂ ⁰	0,04	Pb(ФК) ₂ ²⁻	0,81
CaФК ⁰	0,67	FeФК ⁰	7,34	Pb(HCO ₃) ₂ ²⁻	0,01
<i>Магний:</i>		<i>Гидрокарбонат:</i>		<i>Медь:</i>	
Mg ²⁺	98,12	HCO ₃ ⁻	59,64	Cu ²⁺	3,57
MgSO ₄ ⁰	0,32	H ₂ CO ₃ ⁰	40,02	CuOH ⁺	0,19
MgHCO ₃ ⁺	0,54	CaHCO ₃ ⁺	0,15	CuSO ₄ ⁰	0,02
MgФК ⁰	1,00	MgHCO ₃ ⁺	0,1	CuHCO ₃ ⁺	1,76
<i>Натрий:</i>		<i>Марганец:</i>		CuCO ₃ ⁰	1,72
Na ⁺	99,97	Mn ²⁺	97,87	CuФК ⁰	60,85
NaSO ₄ ⁰	0,01	MnSO ₄ ⁰	0,32	Cu(ФК) ₂ ²⁻	31,8
<i>Сульфат:</i>		MnHCO ₃ ⁺	3,43	CuHCO ₃ ⁺	0,06
SO ₄ ²⁻	94,02	MnCO ₃ ⁰	0,16	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	0,02
NaSO ₄ ⁻	0,21	MnCl ⁺	0,03	<i>Хлор:</i>	
CaSO ₄ ⁰	3,0	MnФК ⁰	3,16	Cl ⁻	99,99
MgSO ₄ ⁰	2,52	Mn(HCO ₃) ₂ ⁰	0,02	<i>Фульвокислоты:</i>	
<i>Железо:</i>		<i>Свинец:</i>		ФК ²⁻	34,58
Fe ²⁺	86,29	Pb ²⁺	61,01	НФК ⁻	0,56
FeOH ⁺	0,07	PbOH ⁺	3,29	CaФК ⁰	22,07
FeSO ₄ ⁰	0,26	PbSO ₄ ⁰	0,65	MgФК ⁰	32,72
				MnФК ⁰	9,91

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;

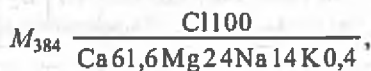


компоненты находятся в следующих формах (в % от суммы молярных концентраций всех форм каждого компонента):

<i>Кальций:</i>		<i>Магний:</i>		<i>Натрий:</i>	
Ca ²⁺	69,9	Mg ²⁺	73,78	Na ⁺	97,95
CaSO ₄ ⁰	25,2	MgSO ₄ ⁰	22,64	NaSO ₄ ⁻	1,95
CaHCO ₃ ⁺	1,46	MgHCO ₃ ⁺	1,06	Na(SO ₄) ₂ ²⁻	0,05
Ca(SO ₄) ₂ ²⁻	1,56	MgCO ₃ ⁰	0,04		
CaCO ₃ ⁰	0,07	Mg(SO ₄) ₂ ²⁻	2,34		

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

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 251500; 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
CuCl ⁺	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 ⁻	59,3
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
<i>Сульфат:</i>		<i>Железо:</i>		CaCl ⁺	12,8
NaSO ₄ ⁻	0,6	Fe ²⁺	1,5	CaCl ₂ ⁰	17,8
CaSO ₄ ⁰	74,6	FeCl ⁺	40,4	<i>Свинец:</i>	
MgSO ₄ ⁰	24,6	FeCl ₂ ⁰	58,0	PbCl ⁺	5,2
				PbCl ₂ ⁰	94,8.

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*²

² Ионный потенциал представляет собой отношение заряда иона (z) к величине его ионного радиуса (r_i)

Периоды	Под группы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IG	II6	III6	IV6	V6	VI6	VII6	VIII6		
1															H	He		
															1 ⁺ 1,36 0 1,22			
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	1 ⁺ 0,68	2 ⁺ 0,34											3 ⁺ 0,21	4 ⁺ 0,2 6 ⁺ 2,60	5 ⁺ 0,15 3 ⁺ 1,48	2 ⁺ 1,36	1 ⁺ 1,33 7 ⁺ 0,07	0 1,40
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	1 ⁺ 0,98	2 ⁺ 0,74											3 ⁺ 0,57	4 ⁺ 0,39	3 ⁺ 1,86	2 ⁺ 1,86 6 ⁺ 0,30	1 ⁺ 1,81 7 ⁺ 0,26	0 1,92
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	1 ⁺ 1,33	2 ⁺ 1,04	3 ⁺ 0,83	2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,69 4 ⁺ 0,64	3 ⁺ 0,71 4 ⁺ 0,61 5 ⁺ 0,56	2 ⁺ 0,83 3 ⁺ 0,64 6 ⁺ 0,33	2 ⁺ 0,81 3 ⁺ 0,73 4 ⁺ 0,68	2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64	2 ⁺ 0,74	1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	2 ⁺ 0,83	3 ⁺ 0,62	2 ⁺ 0,63 4 ⁺ 0,44	3 ⁺ 0,69 5 ⁺ 0,47 3 ⁺ 1,91	2 ⁺ 1,93 4 ⁺ 0,69 6 ⁺ 0,35	1 ⁺ 1,96 7 ⁺ 0,39	0 1,98
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	1 ⁺ 1,49	2 ⁺ 1,20	3 ⁺ 0,97	4 ⁺ 0,82	4 ⁺ 0,67 5 ⁺ 0,66	4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65		4 ⁺ 0,62	3 ⁺ 0,73 4 ⁺ 0,63	4 ⁺ 0,64	1 ⁺ 1,13	2 ⁺ 0,99	1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	3 ⁺ 0,90 5 ⁺ 0,62 3 ⁺ 2,08	2 ⁺ 2,22 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ 0,56	1 ⁺ 2,20 7 ⁺ 0,50	0 2,18
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	1 ⁺ 1,65	2 ⁺ 1,38	3 ⁺ 1,03 4 ⁺ 0,9	4 ⁺ 0,82	3 ⁺ 0,66	4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	6 ⁺ 0,56	4 ⁺ 0,65	4 ⁺ 0,63	4 ⁺ 0,64	1 ⁺ 0,37 3 ⁺ 0,85	2 ⁺ 1,12	1 ⁺ 0,36 3 ⁺ 1,05	2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	3 ⁺ 1,20 5 ⁺ 0,74 3 ⁺ 2,13			
7	Fr	Ra	Ac	Ku														
		2 ⁺ 1,44	3 ⁺ 1,11															

лантаноиды	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	3 ⁺ 1,00	3 ⁺ 0,90	3 ⁺ 0,98	3 ⁺ 0,97	3 ⁺ 0,97	3 ⁺ 0,94	3 ⁺ 0,89	3 ⁺ 0,88	3 ⁺ 0,86	3 ⁺ 0,85	3 ⁺ 0,85	3 ⁺ 0,81	3 ⁺ 0,80
актиноиды	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,93	3 ⁺ 1,06 4 ⁺ 0,91	3 ⁺ 1,04 4 ⁺ 0,93 6 ⁺ 0,83	3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,86	3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,85								

Рис. 3.3. Ионные радиусы элементов в 10^{-8} см. Для благородных газов даны значения атомных радиусов, по [Перельман, 1989] с изменениями

и электроотрицательность³. 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. 3.6).

1. *Катионогенные элементы* (ионный потенциал обычно менее 2, электроотрицательность менее 600 кДж/моль) образуют большие положительно заряженные ионы с низким зарядом (Li, Na, K, 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-комплексообразователями* (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.

³ 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.

Таблица 3.6

Физико-химические параметры элементов

Элемент	Заряд иона, z	$r_i, 10^{-8}$ см	Ионный потенциал, z/r_i	Электроотрицательность, кДж/моль
---------	-----------------	-------------------	---------------------------	----------------------------------

Катионогенные элементы (преобладающие состояния Me^{n+})

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	409
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-комплексобразователи

8-электронные элементы

(преобладающие состояния Me^{n+} , MeF_n^m , $Me(CO_3)_n^m$, $MeOH_n^m$, $Me_{орг}^m$)

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 РЗЭ	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 , $MeBr_n^m$, $MeCl_n^m$, $Me(SO_4)_n^m$, $Me(HS)_n^m$, $MeOH_n^m$, $Me(CO_3)_n^m$, $Me_{орг}^m$)

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

Таблица 3.6 (окончание)

Элемент	Заряд иона, z	$r_i, 10^{-8}$ см	Ионный потенциал, z/r_i	Электроотрицательность, кДж/моль
18-электронные элементы (преобладающие состояния Me^{n+} , MeI_n^m , $MeBr_n^m$, $MeCl_n^m$, $Me(SO_4)_n^m$, $Me(HS)_n^m$, $MeOH_n^m$, $Me(CO_3)_n^m$, $Me_{орг}$)				
Cd	2+	0,99	2,02	816
Hg	2+	1,12	1,78	900
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
Аниогенные 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

Поэтому в гидрогеохимии их логичнее называть элементами-комплексобразователями.

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

3. *Анионогенные элементы* (ионный потенциал более 10, электроотрицательность более 1100 кДж/моль). В своих высших валентностях эти элементы образуют небольшие высокозаряженные ионы, дающие в растворе устойчивые оксианионы (SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MO_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), $z/r_i > 10$ 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^{n-m} с хлором, в то время как в маломинерализованных водах присутствуют только их 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-комплексобразователей и анионогенных элементов.

8-электронные элементы-комплексобразователи. 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 заполнение внутренних *d* оболочек происходит 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 образуют следующий ряд: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, а по устойчивости с элементами группы серы 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-комплексобразователи в гидрогеохимических системах не меняют своих валентностей. Их состояния в подземных водах зависят главным образом от концентраций отдельных 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 увеличивается 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

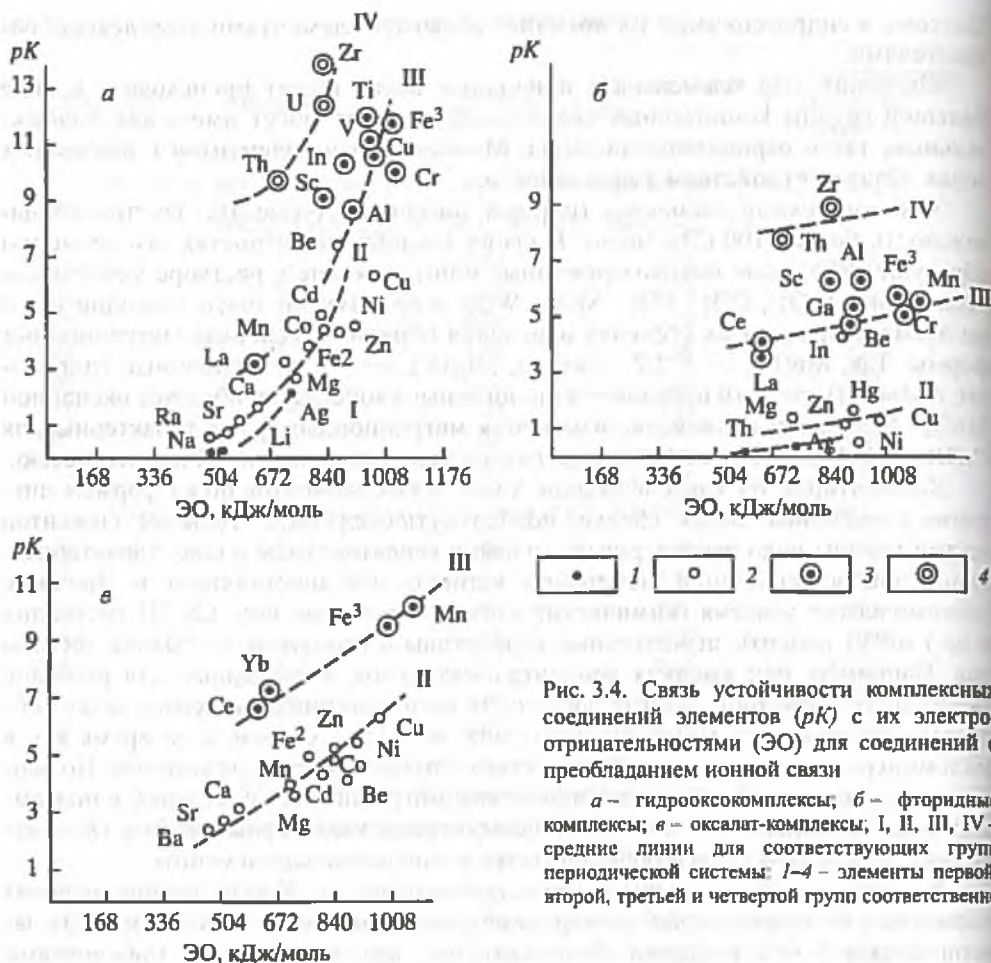


Рис. 3.4. Связь устойчивости комплексных соединений элементов (pK) для их электроотрицательностями (ЭО) для соединений с преобладанием ионной связи

a – гидроксокомплексы, $б$ – фторидные комплексы; $а$ – оксалат-комплексы; I, II, III, IV – средние линии для соответствующих групп периодической системы; 1–4 – элементы первой, второй, третьей и четвертой групп соответственно

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 \rightarrow комплексные соединения \rightarrow 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 объяснить 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-комплексообразователя и лиганда.

На этой основе возможна ориентировочная оценка устойчивости комплексных соединений элементов с различными анионами-лигандами. Например, простое сопоставление значений электроотрицательностей 8-электронных элементов-комплексообразователей 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) $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$; III) $\text{B} > \text{Al} > \text{Sc} > \text{Ga} > \text{La}$; IV) $\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Hf}$; V) $\text{Nb} > \text{Ta}$.

18-электронные элементы-комплексообразователи. 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 более типичные и сильные комплексообразователи по сравнению с 8-электронными элементами. Поэтому среди 18-электронных элементов значительной способностью к комплексообразованию обладают не только элементы с ионным потенциалом, равным $2 \div 10$, но и с меньшим. Так, ионы Cu^+ , Ag^+ , Au^+ имеют ионный потенциал менее 2 (см. табл. 3.6), 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-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

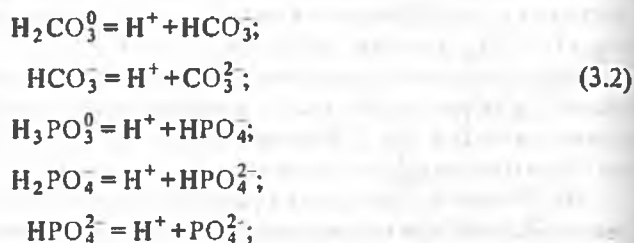
Так же как и 8-электронные элементы, они образуют устойчивые комплексные соединения с OH^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Эти анионы являются универсальными лигандами. В комплексных соединениях 18-электронных элементов преобладают ковалентные связи, при этом, чем больше степень ковалентности 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^- 3,27; $\text{Cd}^{II}\text{Cl}^+$ 1,97; $\text{Zn}^{II}\text{Cl}^+$ 0,49; $\text{Fe}^{III}\text{Cl}_2^{2+}$ 1,48.

Многие из 18-электронных элементов характеризуются свойством переменной валентности. Разнозарядные ионы одного какого-либо элемента обладают различными физико-химическими параметрами, поэтому устойчивость комплексных соединений одного и того же элемента с переменной валентностью изменяется в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды, определяющих заряд центрального иона. Так, преобразование $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ означает резкое увеличение устойчивости многих комплексных соединений меди $pK_{\text{CuCl}_2^0} = 0,30$; $pK_{\text{CuCl}_2^-} = 5,2$

8-электронные анионогенные элементы. К ним относятся 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 кислородсодержащие 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,



границы pH между этими формами определяются из простейших уравнений: так, при 25 °C для первой реакции (3.2) константа равновесия $K = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}) / a_{\text{H}_2\text{CO}_3^0} = 10^{-6,37}$. Это значит, что при $a_{\text{HCO}_3^-} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3^0}$ pH_{HCO₃⁻/H₂CO₃⁰} составит 6,37, и, таким образом, в системе карбонатных равновесий HCO₃⁻ преобладает при pH > 6,37. Соответственно, если при 25 °C для второй реакции (3.2) константа равновесия $K = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}) / a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10,33}$, то при $a_{\text{CO}_3^{2-}} = a_{\text{HCO}_3^-}$ pH_{CO₃²⁻/HCO₃⁻} = 10,33; это означает, что в системе карбонатных равновесий CO₃²⁻ преобладает при pH > 10,33. Аналогично при 25 °C pH_{H₂PO₄⁻/H₃PO₃⁰} = 2,14; pH_{HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻} = 7,2; и pH_{PO₄³⁻/HPO₄²⁻} = 12,34 и т.д.

Зависимость концентрации 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 значений 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 завершённой 18-электронной оболочкой и заполненными *p* оболочками: Ge, As, Sb, а также переходный элемент Mo.

Эти элементы от 8-электронных отличаются значительными вариациями 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 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 pH эти кислоты диссоциируют на анионы, и в этом отношении имеется полное подобие 8-электронным анионогенным элементам:



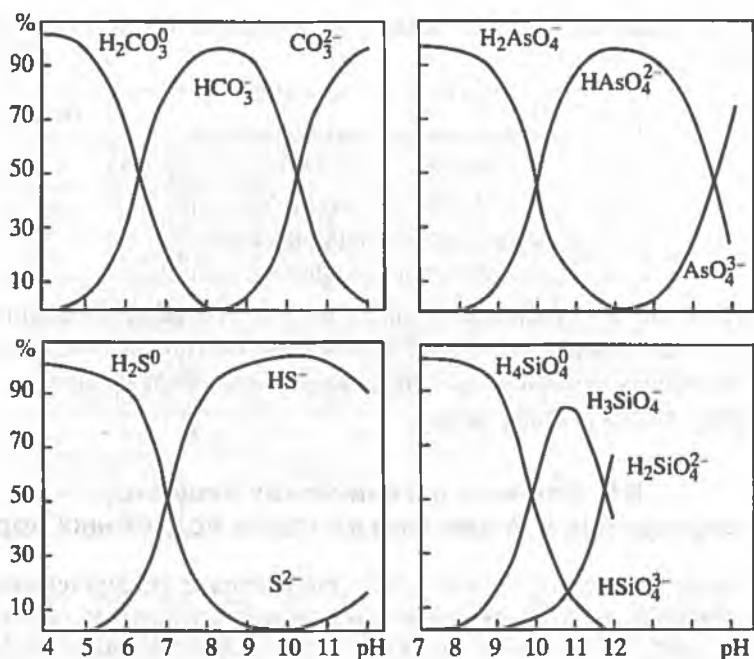
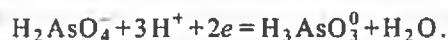
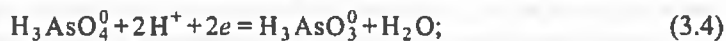


Рис. 3.5. Зависимость форм анионогенных элементов в подземных водах от значений их pH для ионной силы, равной 0,001 (расчетные данные для 25 °C)

$$pH_{HAsO_4^{2-}/H_2AsO_4^-} = 6,97; \quad (3.3)$$

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

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 низших форм. Так, если окислительно-восстановительный потенциал околонейтральных подземных вод снизится до значений менее 100–150 мВ, то молекулярные и анионные формы мышьяковой кислоты преобразуются в формы мышьяковистой кислоты:



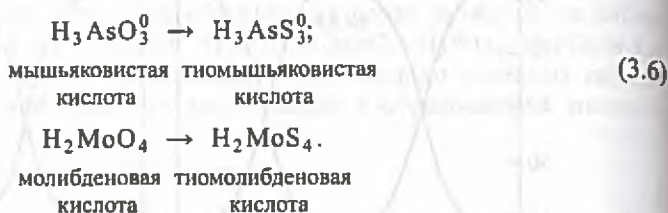
Но и здесь все явления подобны тем, которые происходят с 8-электронными элементами, т.е. с ростом pH возникает обычная диссоциация молекулярных кислородных форм на анионные кислородные формы:

$$pH_{H_2AsO_3^-/H_3AsO_3^0} = 9,2; \quad (3.5)$$

$$pH_{HAsO_3^-/H_2AsO_3^-} = 12,13.$$

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, в связи с этим возникает после-

довательная и стадийная трансформация кислородных форм этих элементов в сульфидные:



Эти соединения в сульфидных водах с ростом pH также диссоциируют, 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 веществами⁴. Эти элементы характеризуются различным строением электронных оболочек. При этом диапазон электроотрицательностей элементов, образующих природные соединения с органическими веществами, достаточно велик. Это свидетельствует о разнообразии связей при образовании элементоорганических соединений и различных геохимических свойствах 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 водоносных 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 – типичный пример полифункционально комплексообразующего вещества со значительными вариациями молекулярной массы (от 300 до 60 000). В растворах ФК проявляют свойства типичных кислот; по данным Г.М. Варшал (1994), $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-5}$.

Наиболее изучены в настоящее время соединения с ФК и ГК, образуемые в подземных водах элементами-комплексообразователями. Устойчивость этих

⁴ 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.

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)

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 устойчивы комплексные соединения элементов-комплексообразователей с компонентами гуминовой кислоты. Так, pK этих соединений Me -ГК составляет: Ca^{2+} 4,0; 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.

Этим явлением определяется увеличение миграционной способности элементов-комплексообразователей в подземных водах, поскольку большая часть гипергенных глинистых мелкодисперсных образований в среде с $pH > 2$ имеет отрицательный заряд. Однако геохимические последствия образования элементоорганических соединений этим не исчерпываются. При наличии устойчивых элементоорганических соединений происходит смещение равновесий в геохи-

мических процессах (растворении, выщелачивании, осаждении, соосаждении, сорбции, ионном обмене, окислении, восстановлении) 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 околонеutralных и даже щелочных средах. Причина этого заключается в том, что возникающие 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 околонеutralных 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-комплексобразователями в подземных водах, пока не совсем ясно. Предполагается, что это могут быть хелатные образования, но не исключены и другие формы связей, образуемых элементами-комплексобразователями с органическим веществом.

Элементоорганические соединения образуются не только элементами-комплексобразователями, но и некоторыми анионогенными элементами. 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) [Крайнов и др., 1978].

3.6. Смешанные комплексные соединения в подземных водах

Подземные воды являются многокомпонентными геохимическими системами, поэтому в них вероятно образование не только простых, но и смешанных комплексных соединений. Эти соединения содержат в координационной сфере не один лиганд, а несколько. Известно, что в подземных водах образуются не только фторкомплексные соединения бериллия BeF_n^{2-n} , но и смешанные фтороксо-соединения $BeF(OH)^0$, $BeF_2(OH)^-$ и т.д., не только оксо-соединения Fe(III), например $Fe(OH)_3^{3-n}$, но и оксофульватные $Fe(OH)_2(ФК)^-$ и т.д.; известны также фтороксо-соединения бора $BF_2(OH)^0$, $BF(OH)_2^0$ и др., фтороксо-соединения алюминия

$\text{AlF}_2(\text{OH})^0$. Такие смешанные комплексные соединения образуются, например, следующим образом: $\text{BF}_4^- + \text{OH}^- = \text{BF}_3\text{OH}^- + \text{F}^-$; $\text{BF}_3\text{OH}^- + \text{OH}^- + \text{BF}_2(\text{OH})_2 + \text{F}^-$ 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 равнолигандными 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 ионы F^- и OH^- , 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^{m-n} , но и смешанных комплексов типа MeCl_nBr_m .

3.7. Влияние температуры и давления на устойчивость комплексных соединений

В разделе 2.4.1 было показано, что при увеличении температуры многие сильные электролиты становятся слабыми, их константы диссоциации уменьшаются от 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 увеличении температуры возрастает на один-два порядка, и в высокотермальных фтороносных водах эти элементы (например, бериллий) становятся трудногидролизуемыми. Значительно увеличивается и 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°C комплексов ($pK_{25^\circ} > 10$) с ростом температуры падает. Известно, что с ростом температуры происходит уменьшение устойчивости хлоридных комплексов у таких сильнейших комплексообразователей, как Cu^+ , Au^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , а также снижается устойчивость гидросульфидных комплексов цинка, свинца, меди и др.

И, наконец, у комплексов промежуточной силы ($pK_{25^\circ} = 4 + 10$) влияние температуры выражено очень слабо, порядок их устойчивости с ростом температуры изменяется слабо (рис. 2.5).

Поскольку главные компоненты химического состава подземных вод – это сильные электролиты, образующие между собой слабые комплексы, то 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, приобрета-

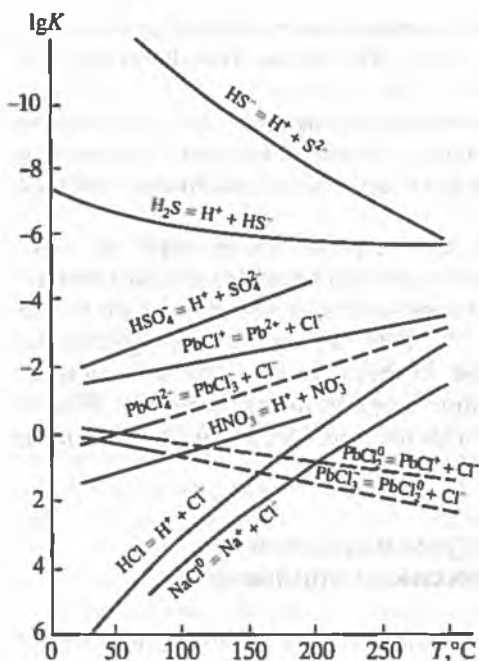


Рис. 3.7. Изменение констант нестойкости комплексных соединений в водном растворе в зависимости от его температуры, по [Гаррелс, Крайст, 1968]

ют свойства элементов-комплексобразователей. Поэтому в термальных водах, особенно в термальных рассолах, возрастают вероятность и химическая 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 миграционных состояний в хлоридных водах приповерхностных зон земной коры.

Влияние давления на устойчивость комплексных соединений химических элементов, в общем противоположно действию температуры. Но

при тех масштабах изменения давления, которые наблюдаются в реальных водоносных горизонтах, оно влияет на устойчивость комплексов не так значительно, как температура. Вариации значений констант устойчивости для комплексных соединений с ростом давления на 100 МПа у многих соединений сопоставимы с изменением этих констант при изменении температуры на 50–100 °С.

Экспериментальные методы определения устойчивости комплексных соединений при высоких температуре и давлении очень сложны. Поэтому для предсказания температурных и барических зависимостей констант устойчивости в геохимии обычно используют расчетные методы. Сущность этих методов рассмотрена в работах [Методы..., 1988; Рыженко, 1981], а также в разделе 2.4.1.

3.8. Связь миграционных форм элементов с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева

Из всего изложенного в этой главе следует, что миграционные формы химических элементов зависят от их физико-химических свойств, определяемых положением этих элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Катионогенные, анионогенные, а также элементы-комплексобразователи (8- и 18-электронные) сосредоточены в отдельные поля и группировки, положение которых в периодической системе показано на рис. 3.8. На основе таких закономерных расположений в периодической системе элементов, различающихся по миграционным формам в подземных водах, можно прогнозировать геохимические особенности еще неизученных элементов.

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	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 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

1 – катионогенные элементы; 2–3 – комплексообразователи 8- и 18-электронные соответственно; 4–5 – анионогенные элементы 8- и 18-электронные соответственно

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 выполняют с помощью ЭВМ по специально созданным компьютерным программам (см. главу 2).

Второй вид расчетов можно осуществить вручную без использования ЭВМ. Можно рассчитать миграционные формы какого-либо химического элемента в упрощенной геохимической системе, если комплексообразование этого элемента в ней осуществляется всего с одним-тремя основными лигандами. Расчет основан на 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. Аналити-

чески определенное содержание алюминия в воде обозначим через $Al_{\text{общ}}$ – величину, равную сумме всех форм алюминия в воде. Эти формы в данной системе включают комплексные соединения алюминия с фтором, также соединения алюминия с продуктом диссоциации воды OH^- . В связи с этим и общее уравнение материального баланса, суммирующее вероятные формы алюминия в нашей системе, выглядит следующим образом:

$$\Sigma Al_{\text{общ}} = [Al^{3+}] + [AlF^{2+}] + [AlF_2^{+}] + [AlF_3^0] + [AlF_4^-] + [AlF_5^{2-}] + [AlF_6^{3-}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^0] + [Al(OH)_4^-]. \quad (3.7)$$

Далее составляем уравнения закона действующих масс:

$$AlF^{2+} = Al^{3+} + F^-, \quad \frac{[Al^{3+}][F^-]}{[AlF^{2+}]} = K_1; \quad AlF_2^+ = \frac{[Al^{3+}][F^-]^2}{K_1};$$

$$AlF_2^+ = AlF^{2+} + F^-, \quad \frac{[AlF^{2+}][F^-]}{[AlF_2^+]} = K_2; \quad [AlF_2^+] = \frac{[Al^{3+}][F^-]^2}{K_1 K_2}. \quad (3.8)$$

То же для комплекса $Al(OH)_n^{3-n}$ с константой K_n .

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

$$\Sigma Al_{\text{общ}} = [Al^{3+}] \left[1 + \frac{F^-}{K_1} + \frac{[F^-]^2}{K_1 K_2} + \frac{[F^-]^3}{K_1 K_2 K_3} + \dots + \frac{[OH^-]}{K_1} + \frac{[OH^-]^2}{K_1 K_2} + \frac{[OH^-]^3}{K_1 K_2 K_3} + \dots \right]. \quad (3.9)$$

Приняв 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 комплексах алюминия.

Такой расчет следует считать упрощенным, поскольку здесь не учтены многочисленные конкурирующие реакции комплексообразования (алюминия с CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , FK^{2-} , а также фтора с Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и т.д. Поэтому его можно рассматривать 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 сотен и даже тысяч комплексных частиц элементов в растворе. Характеристика таких компьютерных программ приведена в главах 2 и 16.

В практике гидрогеохимических исследований широко используются 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 фиксируется по появлению специфических полос поглощения в спектре раствора. Но такие методы пригодны лишь для простых

Таблица 3.7

Экспериментальные методы изучения миграционных форм элементов в подземных водах

Задача исследований	Методы исследований
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 Полярграфия
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

химических систем. Для гидрогеохимических систем с их многокомпонентностью, наложением и перекрытием спектров многообразных комплексных соединений использование таких методов затруднено или вообще невозможно [Методы..., 1988]. 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, различающимися по молекулярной массе и соответственно по их химической природе. Подробная характеристика различных экспериментальных методов определения миграционных форм химических элементов подземных вод, их принципы и возможности приведены в работе [Методы..., 1988], а в кратком виде эта характеристика приведена в табл. 3.7.

КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Имеются два важнейших интегральных показателя геохимических свойств подземных вод – рН, характеризующий их 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 геохимические показатели подземных вод являются основой для изучения большинства химических равновесий в водах. Величины рН и Eh через равновесные соотношения между компонентами подземной воды функционально взаимосвязаны – изменение рН ведет к закономерному изменению Eh и наоборот (см. раздел 2.4.5).

4.1. Кислотно-щелочное состояние 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 иона 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 рН – 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 рН в качестве показателя кислотно-щелочных свойств водного раствора основано на способности воды как химического соединения в малой степени диссоциировать на ионы по схеме¹ $H_2O = H^+ + OH^-$. В связи

¹ 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 $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$. Но для наших целей можно условно принять указанную в тексте схему диссоциации, ибо это принципиально не влияет на последующие выводы.

Таблица 4.1

Значения pH нейтр. = $\frac{1}{2}pK_w$ для воды при разных температуре и давлении,

Давление, МПа	Температура, °С			
	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

Давление, МПа	Температура, °С				
	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

спротеканием этой реакции используют понятие *ионное произведение воды*:

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

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

Приведенные цифры относятся только к температуре 22 °С. Но ионное произведение воды при вариациях температуры и давления изменяется, поэтому pH нейтральной среды, равный $1/2pK_w$, также изменяется. Экспериментально и расчетами установлено, что при температуре более 22 °С ионное произведение воды увеличивается и активности ионов H^+ и OH^- возрастают, а при температуре менее 22 °С ионное произведение воды уменьшается и в соответствии с этим уменьшаются активности ионов H^+ и OH^- . Из данных табл. 4.1 следует, что pH чистой воды, находящейся в равновесии с паром, изменяется от 7,469

при 0 °С до 5,703 при 300 °С. Кислотно-щелочное состояние воды в зависимости от давления изменяется в гораздо меньшей степени. В области обычных для гидрогеологических систем давлений (< 25 МПа) при низких (0–25 °С) температурах влияние давления на рН раствора вообще практически не проявляется. Расчетный рН, равный $1/2K_w$ при температуре 25 °С, с ростом давления до 100 МПа изменяется всего от 6,998 до 6,830. Влияние давления оказывается значительным только в области высоких температур. Действительно, при 300 °С и давлении 300 МПа у чистой воды рН 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. химическому соединению H_2O . Но подземные воды представляют собой многокомпонентные системы, 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, как правило, $a_{H^+} \neq a_{OH^-}$, поэтому их рН обычно не равен $1/2pK_w$ при рассматриваемых T, P . 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 составляют следующий ряд (табл. 2.7):

кислоты	H_2SO_4	HCl	H_3AsO_4	HF	H_2CO_3	H_2S	H_3BO_3	H_4SiO_4
$pK_{дис}^{25^\circ}$	-3,95	-0,71	2,26	3,17	6,34	6,99	9,18	9,58

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 составляют следующий ряд (см. табл. 3.1).

кислоты	$NaOH$	$LiOH$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	NH_4OH
$pK_{дис}^{25^\circ}$	-0,22	0,36	0,36	1,74	2,90	4,75

Гидролиз катионов и анионов. Вначале поясним, 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:

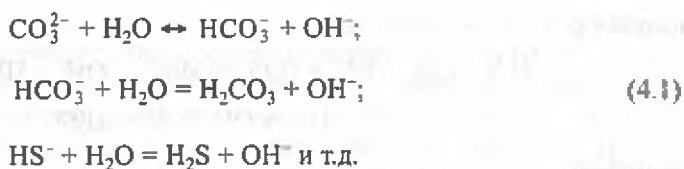
а) взаимодействие с молекулой H_2O солей ($Na_2CO_3 + 2H_2O = 2NaOH + H_2CO_3$) или ионов ($CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$; $Fe^{3+} + nH_2O = Fe(OH)_n^{3-n} + nH^+$);

б) взаимодействие ионов с компонентами диссоциации воды H^+ и OH^- : $Fe^{3+} + nOH^- = Fe(OH)_n^{3-n}$; $CaF^+ + H^+ = Ca^{2+} + HF$.

Важность реакций гидролиза определяется тем, что они являются рН-задающими, т.е. образование слабодиссоциирующих и труднорастворимых соеди-

нений в результате гидролиза приводит к связыванию иона H^+ или OH^- и их концентрации в растворах изменяются, а в результате изменяется и pH растворов. 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) с увеличением их температуры.

Рассмотрим изменение pH 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.), то 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:

$$\bar{K}_{гидр} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_{\omega}}{K_{кисл}} \quad (4.2)$$

Отсюда важен следующий вывод: pH 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: $S^{2-} > CO_3^{2-} > HS^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$.

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

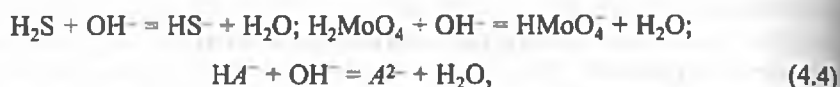
Поскольку в обычных условиях среди слабых кислот в подземных водах преобладает ион HCO_3^- , то обычно предполагается, что щелочность подземных вод создается гидролизом карбонатных анионов. На этом основано аналитическое определение концентраций карбонатных ионов в подземных водах, выполняется по титруемой 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 последнее 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 ионами, а силикатными [Крайнов и др., 1969]. Причина этого явления заключается в более слабой диссоциации кремниевой кислоты по сравнению с угольной (H_2CO_3 , $pK_1 = 6,36$; $pK_2 = 10,33$; H_4SiO_4 , $pK_1 = 9,8$, $pK_2 = 13,1$).

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:



например:



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

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



Аналогично рассмотренному случаю гидролиза анионов слабых кислот константа реакции гидролиза катионов равна $K_{\text{гидр}} = K_{\text{щ}}/K_{\text{осн}}$. 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: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.

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, содержащих соли слабых оснований и слабых кислот, 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 значения $K_{\text{кисл}}/K_{\text{осн}}$, тем ниже рН системы.

4.1.3. Пределы изменения pH подземных вод

Значения pH подземных вод изменяются от 0 до 12,5, но в большинстве случаев составляют 6–8,5. Минимальные значения pH характерны для термальных вод и конденсатов вулканических газов в районах современного магматизма. Кислые воды (pH < 2) распространены в зонах окисления сульфидных месторождений, содержащих сульфиды (пирит и др.). Причина в том, что окисление дисульфидов сопровождается образованием H_2SO_4 , диссоциирующей с образованием $H^+(2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4)$. Кислая реакция среды (pH до 4 и менее) также характерна для высококонцентрированных (минерализация более 400 г/л) рассолов Cl–Ca и Cl–Ca–Na состава, которые вскрываются в межсолевых породах структур, содержащих галогенные формации, она обусловлена гидролизом $CaCl_2$.

Наиболее щелочные (pH до 12,5) подземные воды обнаружены в глубоких горизонтах массивов щелочных пород, особенно аргайтового типа [Крайнов, 1969]. Высокие (до 9) значения pH 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 pH формируются также в осадочных породах краевых прогибов и межгорных впадин (особенно альпийских). Эти воды имеют $(HCO_3^- + CO_3^{2-})-Na$ и HCO_3^-Cl-Na состав.

4.1.4. Увеличение щелочности подземных вод в результате термодинамической открываемости гидрогеохимических систем

Имеется достаточно много наблюдений, показывающих, что техногенная открываемость гидрогеохимических систем, содержащих высококарбонатные HCO_3^-Na воды, приводит к резкому и быстрому увеличению pH подземных вод, взаимодействующих с атмосферой. Так, известно, что при негерметичном отборе высококарбонатных HCO_3^-Na , HCO_3^-Cl-Na и $Cl-HCO_3^-Na$ подземных вод происходит быстрое (в течение одного часа) увеличение pH отбираемых вод на 1–2 ед. При обычном значении pH в недрах менее 8,5 в этих водах при открытии к атмосфере (т.е. с $P_{CO_2} \cdot 10^{-3,4}$ бар), pH может увеличиваться до 10; при этом, чем большие концентрации HCO_3^- они содержат, тем более высоким оказывается результирующий pH.

Изучение геохимической эволюции подземных вод в таких системах показало, что в них существуют два направления геохимических трансформаций подземных вод [Крайнов и др., 2001]:

– прямое, когда вследствие увеличения концентраций углекислоты в подземных водах происходит рост в них содержания HCO_3^- . В результате формируются высококарбонатные HCO_3^-Na воды с pH, как правило, не превышающим 8,5;

– обратное, когда происходит природная или техногенная открываемость гидрогеохимических систем с высокими значениями P_{CO_2} и уже накопленными концентрациями HCO_3^- в водах; эти воды, попадая в атмосферные ситуации с $P_{CO_2} = 10^{-3,4}$ бар теряют большую часть CO_2 , и концентрации CO_2 становятся меньше тех равновесных концентраций, которые необходимы для удержания значительных накопленных содержаний HCO_3^- . В результате протекает реакция диспропорционирования $2HCO_3^- = H_2CO_3 + CO_3^{2-}$ с последующей реакцией

Таблица 4.2

Рассчитанные изменения концентраций компонентов карбонатных систем (мг/кг Н₂О) и рН при их термодинамической открываемости по СО₂ (программа GIBBS, 25 °С)

Исходная концентрация раствора NaHCO ₃ , <i>m</i>	Компоненты карбонатной системы	<i>P</i> _{CO₂} , бар				
		10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
1,0	HCO ₃ ⁻	54427	41522	29047	18423	9011
	CO ₃ ²⁻	555	2650	6814	13898	22061
	H ₂ CO ₃	555	—	—	—	—
	рН	8,32	9,06	9,57	10,19	10,70
0,1	HCO ₃ ⁻	5814	5633	4277	2566	1305
	CO ₃ ²⁻	—	57,5	423	1208	1958
	H ₂ CO ₃	437,6	57,5	—	—	—
	рН	7,53	8,49	9,31	9,95	10,49
0,01	HCO ₃ ⁻	568	595,65	569,2	444	254
	CO ₃ ²⁻	—	—	11,7	66,3	150
	H ₂ CO ₃	319	31,3	5,9	—	—
	рН	6,61	7,6	8,59	9,46	10,27
0,001	HCO ₃ ⁻	52	57	60	57	44
	CO ₃ ²⁻	—	—	—	1,2	6,6
	H ₂ CO ₃	295	32	3	0,6	—
	рН	5,64	6,64	7,64	8,62	9,50

гидролиза (CO₃²⁻ + Н₂О = HCO₃⁻ + ОН⁻), которая как рН-задающая реакция является более значимой, чем реакция гидролиза HCO₃⁻.

В ходе такой открываемости самопроизвольно происходит смещение равновесий в карбонатных системах (Н₂СО₃ ↔ HCO₃⁻ ↔ CO₃²⁻) и в соответствии с положением равновесия устанавливается новый результирующий рН системы (см. табл. 4.2). Следовательно:

1) термодинамическая открываемость гидрогеохимических систем с предварительно накопленными высокими концентрациями HCO₃⁻ в водной фазе приводит к значительному увеличению рН этой водной фазы. При максимальных концентрациях HCO₃⁻ (*n* × 10000–*n* × 1000) рН водной фазы увеличивается до 11;

2) рН-задающий эффект термодинамической открываемости гидрогеохимической системы является, с одной стороны, следствием тех концентраций HCO₃⁻, которые содержала водная фаза системы, а с другой – степени открываемости этой системы (т.е. степени снижения в ней *P*_{CO₂}).

Чем большие концентрации HCO₃⁻ содержала водная фаза системы, тем более значимым оказывался CO₃²⁻-образующий эффект реакции диспропорционирования при открываемости системы по СО₂ и тем большие рН формировались при такой открываемости. В то же время, чем больше открывали систему по СО₂ (т.е. чем больше снижали в ней *P*_{CO₂}), тем большими оказывались сдвиг карбонат-

ных равновесий в сторону CO_3^{2-} и результирующие значения pH. При максимальном снижении P_{CO_2} содержание CO_3^{2-} в результирующей водной фазе становилось преобладающим в карбонатной системе и соответственно в ней устанавливались максимальные величины pH.

Геохимический эффект термодинамической открываемости карбонатных геохимических систем по CO_2 подтверждается многими природными и техногенными явлениями. Мы уже говорили о значительном увеличении pH в высококарбонатных подземных водах при негерметичном отборе проб. Но этот эффект имеет гораздо большее геохимическое значение. Например, известно быстрое увеличение pH высококарбонатных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод, перетекающих из более глубоких напорных горизонтов в верхние водоносные горизонты, при массовом отборе из них подземных вод для водоснабжения. Это общая отрицательная особенность многих гидрогеологических структур альпийской зоны (Предкавказские прогибы, Молдавский бассейн и др.). Для реализации такого процесса увеличения щелочности подземных вод исходные воды должны предварительно набрать CO_2 из любых источников и, увеличивая концентрацию CO_3^{2-} , сформировать свой $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состав.

Геохимический эффект термодинамической открываемости высококарбонатных гидрогеохимических систем подобен растворению содовых минералов. Поэтому формирование высококарбонатных и высокощелочных $\text{CO}_3\text{-(HCO}_3\text{)-Na}$ подземных вод в верхних водоносных горизонтах не всегда связано с растворением таких минералов.

4.2. Окислительно-восстановительное состояние подземных вод

4.2.1. Общие физико-химические сведения

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) подземных вод – показатель степени окисленности или восстановленности переменновалентных 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 (рис. 4.1). Каждая совокупность разновалентных соединений (ионов и молекул) 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 VIA и VIIA подгрупп); б) ионы с дефицитом электронов (например, простые

I							VII	VIII				
1		II	III	IV	V	VI	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		
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rb	Pd		
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe					
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		
6	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

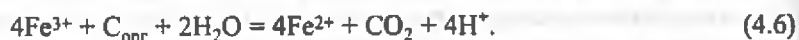
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

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

катионы в высшей степени окисления Fe^{3+} , Ce^{4+} и др.); в) сложные кислородные анионы, содержащие элементы в высокой степени окисления ($S^{6+}O_4^{2-}$, $Cr^{6+}O_4^{2-}$, $N^{5+}O_3$). В общем случае окислительная активность компонентов возрастает при увеличении электроотрицательности.

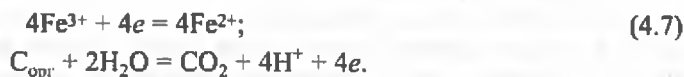
Типичными восстановителями являются: а) элементы, атомы которых обладают наименьшей электроотрицательностью (элементы основных подгрупп I и II группы); б) ионы, у которых степень окисления может возрасти (S^{2-} , Fe^{2+} , Ge^{2+} , Mn^{2+} и др.); в) сложные анионы, в которых элемент не имеет предельной 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 (1985), который иллюстрирует восстановление Fe^{3+} органическим веществом:



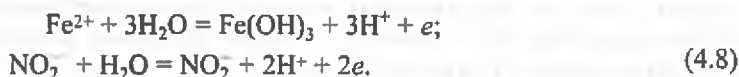
Это суммарное уравнение включает восстановление Fe^{3+} и окисление органического вещества. Поэтому для удобства суммарные реакции окислительно-восстановительных взаимодействий разделяют на две полуреакции,

соответствующие различным сторонам процесса



Часто уравнение полуреакций выражают в так называемой Н⁻-форме: восстановленные состояния элемента + $q\text{H}_2\text{O}$ = окисленные состояния + $m\text{H}^+$ + ne .

Приведем еще два примера полуреакций, записанных в Н⁻-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 большим потенциалом и окислителем для систем с меньшим потенциалом. Например, в стандартных условиях в сильнокислой среде реакция $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ ($E^\circ = +771$ мВ) будет окислительной по отношению к реакции $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$ ($E^\circ = +162$ мВ) и восстановительной по отношению к реакции $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = +1001$ 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 96487 Дж/вольт⁻¹ × экв⁻¹. При обратимых условиях $A_{\text{max}} = -\Delta G$, где ΔG — свободная энергия реакции

$$\Delta G = -nFE \text{ или } E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (4.9)$$

Реакция протекает самопроизвольно, если $E > 0$, при этом $\Delta G < 0$. Из химической термодинамики известно, что изменение свободной энергии реакции связано с активностями реагирующих веществ следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K, \quad (4.10)$$

где ΔG° — стандартная энергия реакции, равная $\sum \Delta G^\circ_{\text{прод. реак}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{исх.}}; R$ — универсальная газовая постоянная, равная 8.3143 Дж · моль · град; K — константа равновесия реакции. Из выражений (4.9) и (4.10) получим исходное уравнение Нернста

$$Eh(\text{Вольт}) = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K, \quad (4.11)$$

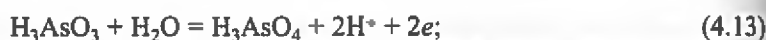
$$\text{где } E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \text{ или } E^\circ = \frac{\Delta G^\circ_{\text{прод. реак}} - \Delta G^\circ_{\text{исх. веществ}}(\text{Дж/моль})}{96487(\text{Дж/В} \cdot \text{экв})}$$

Величина E° называется *нормальным* (или стандартным) *потенциалом*. Это потенциал электрода, погруженного в раствор, который содержит 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° , нужно: а) записать уравнение реакции так, чтобы электроны были справа (в этом случае выражение $\Delta G/nF$ приобретает положительное значение, что удобнее для расчетов); б) рассчитать $\Delta G_{\text{реак}}$. Приведем следующие примеры².

1. Пользуясь справочными материалами (табл. 2.3), вычислим для 25 °С стандартный потенциал E° окисления металлического железа:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= \text{Fe}^{2+} + 2e; \\ \Delta G_{\text{реак}} &= \Delta G_{\text{Fe}^{2+}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\circ}; \\ \Delta G_{\text{Fe}^{2+}} &= 91,5 \text{ Дж/моль} \\ \Delta G_{\text{Fe}_{\text{мет}}}^{\circ} &= 0; \\ E^{\circ} &= \frac{\Delta G_{\text{реак}}^{\circ}}{nF} = \frac{91,50}{2 \cdot 96,487} = -0,484 \text{ В.} \end{aligned} \quad (4.12)$$

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



$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реак}}^{\circ} &= \Delta G_{\text{fH}_3\text{AsO}_4}^{\circ} - \Delta G_{\text{fH}_3\text{AsO}_3}^{\circ} - \Delta G_{\text{fH}_2\text{O}}^{\circ}; \\ \Delta G_{\text{реак}}^{\circ} &= -766,09 + 639,81 + 237,14 = 110,86 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\text{отсюда } E^{\circ} = \frac{110,86}{2 \cdot 96,487} = 0,574 \text{ В.}$$

Подставив значения R и F в уравнение Нернста (4.11), приняв T равной 298,15 К и перейдя к десятичным логарифмам, получим новое выражение этого уравнения в более простом виде:

$$E(B) = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \lg K. \quad (4.14)$$

Если $E = E^{\circ}$, то из этого уравнения следует попутное выражение, с помощью которого можно вычислить константы равновесия таких окислительно-восстановительных реакций, для которых известно E° :

$$\lg K = 16,89nE^{\circ} \quad (4.15)$$

Обращаясь к H^{+} -форме выражения окислительно-восстановительных реакций, получим, что константа равновесия таких реакций $K(a_{\text{ок}}a_{\text{H}^{+}}^m)/a_{\text{вос}}$; отсюда ос-

² В связи с неполной согласованностью термодинамических свойств веществ результаты расчетов могут несколько различаться.

новым уравнением для расчета окислительно-восстановительного потенциала подземных вод будет:

$$Eh(B) = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}} a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{вос}}}$$

или

$$Eh(B) = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}} - 0,0592 \frac{m}{n} \text{pH}, \quad (4.16)$$

где n , m – число электронов и протонов, участвующих в реакции, соответственно; $a_{\text{ок}}$, $a_{\text{вос}}$ – активности окисленных и восстановленных форм компонента соответственно³. Здесь мы уже переходим от обозначения потенциала E к обозначению Eh , который относится к водородной системе и определяется как потенциал полуэлемента, измеренный по отношению к стандартному полуэлементу

[Гаррелс, Крайст, 1968]. Eh становится равным E° , если $a_{\text{ок}} = a_{\text{вос}}$ и $a_{\text{H}^+} = 1$ ($\text{pH} = 0$).

Уравнение (4.16) 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 Eh ; 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:

$$Eh(\text{Вольт}) = 0,574 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_3\text{AsO}_3^0}}{a_{\text{H}_3\text{AsO}_4^0}} - 0,0592 \frac{2}{2} \text{pH}. \quad (4.17)$$

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 ($rH_2 = \lg P_{\text{H}_2}$). 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, $rH_2 = (Eh/30) + 2 \text{pH}$.

4.2.3. Измерения окислительно-восстановительного потенциала

Экспериментальное определение абсолютного потенциала системы представляет пока невыполнимую задачу, но поскольку всякой химической реакции всегда соответствует разность потенциалов двух систем, то знание абсолютных значений потенциалов не требуется. Условно принимают потенциал одной

³ Здесь не следует смешивать концентрации конкретных окисленных и восстановленных форм переменного-валентного компонента с их аналитическими суммарными концентрациями, часто представляющими собой совокупность разных миграционных форм.

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, насыщенной водородом при активности ионов H^+ , равной единице, и давлении водорода 0,1 МПа). Но для удобства 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 Eh подземных вод получаются при наличии в этих водах обратимых систем веществ с переменной валентностью (при содержании этих веществ более 10^{-6} моль/л).

Для измерения Eh в полевых условиях используют герметичные проточные ячейки из инертного материала с вмонтированными индикаторными электродами и термометром [Крайнов, Швец, 1987]. При определении Eh подземных вод целесообразно использовать не менее трех-четырёх 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

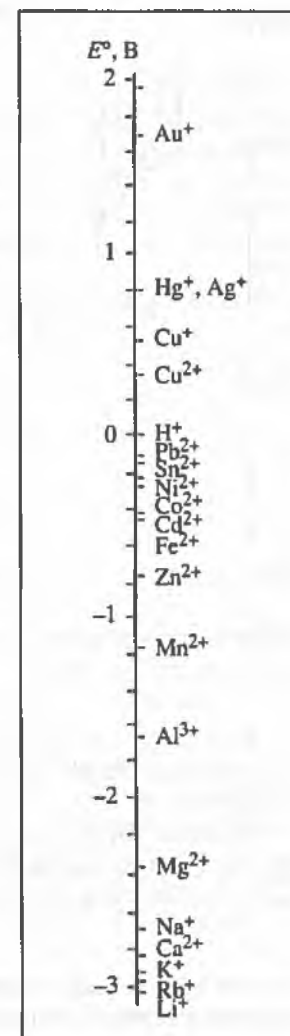
При использовании Eh подземных вод в гидрогеохимических исследованиях следует иметь в виду следующие важные положения.

1. Значение Eh 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 Eh 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 иллюстрирует рис. 4.2, на котором приведены нормальные стандартные потенциалы реакций окисления $Me = Me^{n+} + ne$ по отношению к нормальному водородному электроду. Нормальная водородная система восстанавливает все системы с $Eh > 0$ и окисляет системы с $Eh < 0$. Если одна система имеет $Eh > 0$, а другая $Eh \approx 0$, то при их взаимодействии вторая система будет окислять первую.

Таким образом, если $Eh = 0$, это не означает, что в растворе имеет место стабилизация окислительно-восстановительных процессов. Нельзя также считать,

Рис. 4.2. Нормальные (стандартные) электронные потенциалы E^0 систем $Me = Me^{n+} + ne$ в воде при 25 °С



что при значениях Eh выше нуля идет только окисление, а ниже нуля – восстановление. 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 соединений марганца, большая часть активности которого в этих условиях находится в двухвалентной форме. Но кислая среда (рН < 2) при Eh = +700 мВ – формально восстановительная для железа (для окисления $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ в этой среде необходим Eh, равный +0,77 мВ) и окислительная для меди, так как для ее восстановления в кислой среде $Cu^{2+} = Cu^+ - e$ необходим Eh, равный +260 мВ. Отсюда понятно, что разделение 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 (4.16), связывающего Eh с концентрациями веществ, которые участвуют в реакциях, следует, что увеличение рН среды приводит к уменьшению Eh системы. Действительно, при $a_{ок} = a_{вос}$ уравнение (4.16) приобретает вид $Eh = E^0 - 0,0592 (m/n) pH$. Это означает, что Eh, при котором происходит окисление соединения какого-либо элемента, уменьшается с ростом рН.

В кислом растворе потенциал $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ 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+} ($Fe^{3+} \rightarrow FeOH^{2+} \rightarrow Fe(OH)_2^+ \rightarrow Fe(OH)_3^0$) больше устойчивости аналогичных комплексов Fe^{2+} ($Fe^{2+} \rightarrow FeOH^+ \rightarrow Fe(OH)_2^0$). В связи с этим $a_{Fe^{3+}}$ становится меньше $a_{Fe^{2+}}$, что в соответствии с формулой (4.10) вызывает снижение Eh системы.

Так как при увеличении рН потенциалы многих систем уменьшаются быстрее, чем потенциал кислорода, то 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

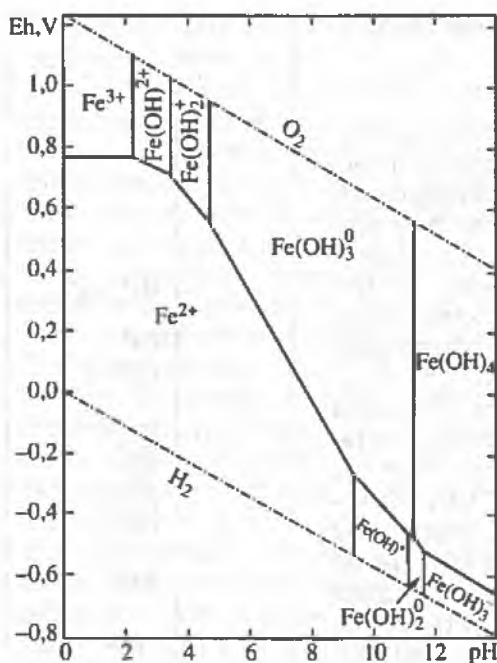


Рис. 4.3. Eh-pH-диаграмма системы Fe-H₂O-CO₃²⁻ для температуры 25 °С и общего давления 0,1 МПа, по [Гаррелс, Крайст, 1968] с изменениями

линиями равновесий (рис. 4.3). Положение фигуративных точек подземной воды в определенной Eh-pH области означает преобладание в ней указанных форм элементов и термодинамическую устойчивость этих форм. Активное использование Eh-pH диаграмм в физической химии связано с работами М. Пурбэ (1966), которым были построены Eh-pH диаграммы для большинства химических элементов. В геохимии и гидрогеохимии широкое использование Eh-pH 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-pH условий, определяющих верхний и нижний пределы устойчивости воды.

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 при 25°C:

$$\begin{aligned} \text{Eh} &= E^0 + \frac{0,0592}{4} \lg \frac{f_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^0 + \frac{0,0592}{4} \left(\lg \frac{f_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} + \lg a_{\text{H}^+}^4 \right) = \\ &= E^0 + \frac{0,0592}{4} \lg \frac{f_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} - 0,0592 \text{pH} \end{aligned}$$

Отметим, что коэффициент перед выражением для $\lg \left\{ \frac{\text{отношение активностей окисленной и восстановленной форм}}{\text{число электронов}} \right\} = 2.3026 \text{RTF}^{-1}$

перед рН равен $[2.3026RTF^{-1}/\text{число электронов}]$, умноженному на число ионов H^+ в окислительно-восстановительной реакции.

При условии, что $f_{O_2} = P_{O_2} = 1$ бар и активность чистой воды равна единице, уравнение упрощается: $Eh = 1.230 - 0,0592pH$. Следовательно, равновесие между водой и кислородом, парциальное давление которого равно 1 бар (0,1 МПа), выражается на графике Eh-pH прямой линией с наклоном $-0,0592$ на единицу рН и проходит через точку $E^0 = 1,230$ В. Следовательно, верхний предел устойчивости воды при 25 °С, общем давлении 0,1 МПа определяется уравнением: Eh (вольт) = $1,230 - 0,0592 pH$.

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



В стандартных условиях Eh-pH уравнение этой реакции

$$Eh = E^0 - \frac{0,0592}{2} \lg P_{H_2} - 0,0592pH$$

Поскольку по условию $f_{H_2} = P_{H_2} = 1$ бар, конечное уравнение приобретает вид: $Eh = E^0 - 0,059 pH$.

Стандартный потенциал этой системы (стандартный водородный потенциал) принят равным нулю и, следовательно, нижний предел устойчивости воды при ее равновесии с водородом ($f_{H_2} = P_{H_2} = 1$ бар) при 25 °С и давлении 0,1 МПа определяется уравнением: Eh (Вольт) = $-0,0592pH$.

В качестве примера построения Eh-pH диаграммы (см. рис. 4.3) рассмотрим систему Fe-H₂O при 25 °С, 0,1 МПа при условии, что осаждение гидроокислов железа не происходит. Величины свободной энергии Гиббса компонентов системы (табл. 2.3, Дж/моль): H₂O -237141, OH⁻ -157262, H⁺ 0, Fe²⁺ -91504, FeOH⁺ -275536, Fe(OH)₂⁰ -449353, Fe(OH)₃⁻ -620370, Fe³⁺ -17238, FeOH²⁺ -241911, Fe(OH)₂⁺ -459221, Fe(OH)₃⁰ -669263, Fe(OH)₄⁻ -842474. Газовая постоянная $R = 8.3143$ Дж · моль⁻¹ · град⁻¹, число Фарадея $F = 96487$ Дж · В⁻¹ · экв⁻¹, абсолютная температура $T = 273,15 + t$ °С, n -число электронов в окислительно-восстановительной реакции. Рассмотрим последовательность определения границ между формами железа, которая представляется нам целесообразной

Для реакций без окисления и восстановления надо определить только рН границу между соединениями, которая равна рК соответствующей реакции между формами, так как активность чистой воды и воды в маломинерализованном растворе принята равной 1: $Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$, рК = 9,31; $FeOH^+ + H_2O = Fe(OH)_2 + H^+$, рК = 11,09; $Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3^- + H^+$, рК = 11,59; $Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$, рК = 2,18; $Fe(OH)_2^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$, рК = 3,48; $Fe(OH)_2^+ + H_2O = Fe(OH)_3^0 + H^+$, рК = 4,75; $Fe(OH)_3^0 + H_2O = Fe(OH)_4^- + H^+$, рК = 11,20.

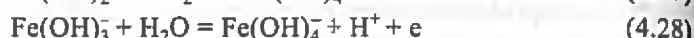
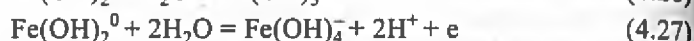
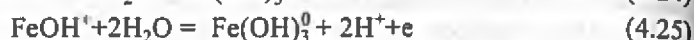
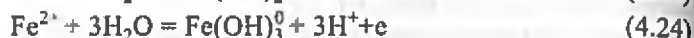
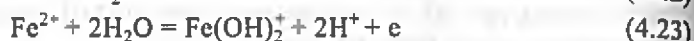
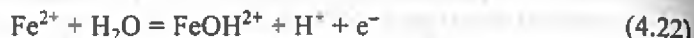
Наметим эти границы на диаграмме, используя константы указанных выше равновесий и перейдем к реакциям с разновалентными растворенными формами железа в маломинерализованных подземных водах. В этом случае разность между концентрациями и активностями веществ не имеет практического значения, поэтому в формулах используем значения концентраций веществ.

Вначале определим границу между простыми катионами Fe²⁺ и Fe³⁺. Реакция



протекает в кислой области рН. При $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ величина $E_{h_{4,21}} = E^{\circ} = 0,770$ В. Ионы водорода в реакции (4.21) не участвуют, уравнение этой реакции не зависит от рН и на рис.4.3 представляет горизонтальную прямую на уровне E_h , равном $+0,770$ В, простирающуюся до рН = 2,18 (границы $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeOH}^{2+}]$)

Рассмотрим более сложный случай, когда в околонейтральных средах протекает окислительно-восстановительные реакции с участием H^+



При $[\text{FeOH}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ получим $E_{h_{4,22}} = E^{\circ} - 0,0592\text{pH} = 0,899 - 0,0592\text{pH}$. Подстановкой рН = 2,18 получим координаты сосуществования Fe^{2+} , Fe^{3+} и FeOH^{2+} : $E_h = 0,770$ В и рН = 2,18. Уравнение реакции (4.22) правомерно в интервале величин рН преобладания форм железа, указанных в реакции, т.е. от рН = 2,18 (граница $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeOH}^{2+}]$) до рН = 3,48 (граница $[\text{FeOH}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$). Величина рН = 3,48 и $E_{h_{4,22}} = 0,899 - 0,0592 \times 3,48 = 0,693$ В есть координаты точки сосуществования форм Fe^{2+} , FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

При $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = [\text{Fe}^{2+}]$ получим $E_{h_{4,23}} = 1,104 - 0,118\text{pH}$. Эта линия границы $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$ правомерна от рН = 3,48 (граница $[\text{FeOH}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$) до рН = 4,75 (граница $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$). При рН = 3,48 и $E_{h_{4,23}} = 1,104 - 0,118 \times 3,48 = 0,693$ В сосуществуют формы Fe^{2+} , FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. При рН = 4,75 и $E_{h_{4,23}} = 1,104 - 0,118 \times 4,75 = 0,543$ В сосуществуют формы Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$.

При $[\text{Fe}(\text{OH})_3^0] = [\text{Fe}^{2+}]$ имеем $E_{h_{4,24}} = 1,385 - 0,178\text{pH}$. Линия границы $[\text{Fe}(\text{OH})_3^0] = [\text{Fe}^{2+}]$ правомерна от рН = 4,75 до рН = 9,31 (граница $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{FeOH}^+]$). При рН = 4,75 и $E_{h_{4,24}} = 1,385 - 0,178 \times 4,75 = 0,542$ В. При рН = 9,31 и $E_{h_{4,24}} = 1,385 - 0,178 \times 9,31 = -0,272$ В сосуществуют формы Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и FeOH^+ .

При $[\text{FeOH}^+] = [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$ имеем $E_{h_{4,25}} = 0,835 - 0,118\text{pH}$ в интервале рН = 9,31–11,09. При рН = 9,31 и $E_{h_{4,25}} = 0,835 - 0,118 \times 9,31 = -0,264$ В сосуществуют формы Fe^{2+} , FeOH^+ и $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. При рН = 11,09 и $E_{h_{4,25}} = 0,835 - 0,118 \times 11,09 = -0,474$ В сосуществуют формы FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$.

При $[\text{Fe}(\text{OH})_2^0] = [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$ имеем $E_{h_{4,26}} = 0,178 - 0,0592\text{pH}$ в интервале рН = 11,09–11,20. При рН = 11,09 и $E_{h_{4,26}} = 0,178 - 0,0592 \times 11,09 = -0,478$ В сосуществуют формы FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. При рН = 11,20 и $E_{h_{4,26}} = 0,178 - 0,0592 \times 11,20 = -0,484$ В сосуществуют формы $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

При $[\text{Fe}(\text{OH})_2^0] = [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$ имеем $E_{h_{4,27}} = 0,841 - 0,118\text{pH}$ в интервале рН = 11,20–11,59. При рН = 11,20 и $E_{h_{4,27}} = 0,841 - 0,118 \times 11,20 = -0,481$ В сосуществуют формы $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. При рН = 11,59 и $E_{h_{4,27}} = 0,841 - 0,118 \times 11,59 = -0,529$ В сосуществуют формы $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Линия равенства $[\text{Fe}(\text{OH})_3^0] = [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$ описывается уравнением (4.28) от рН = 11,59 до границы диаграммы $E_{h_{4,28}} = 0,156 - 0,0592 \times \text{pH} = -0,530$ В. При рН = 14 имеем $E_{h_{4,28}} = 0,156 - 0,0592 \times 14 = -0,673$ В.

Отметим, что проверкой правильности расчетов является совпадение величины E_h при данном pH в точке сочленения уравнений двух граничных реакций. Расхождение в величине E_h , наблюдаемое в выполненных выше расчетах, обусловлено округлением промежуточных значений pH и коэффициентов при pH . На диаграмме, показанной на рис. 4.3, игнорируется образование осадка гидроокиси железа (III), область устойчивости которого занимает верхнее поле от умеренно кислых до щелочных pH .

При построении и интерпретации E_h - pH диаграмм следует иметь в виду следующее:

1. Стандартные свободные энергии Гиббса участников реакций (4.21)–(4.27), приведенные в разных справочниках, несколько отличаются и поэтому E_h - pH границы соединений, рассчитанные по этим данным, могут различаться.

2. При построении стандартных E_h - pH диаграмм предполагают равенство активностей окисленных и восстановленных форм элемента. В гидрогеохимической практике эти границы вычисляют, исходя из реальных активностей 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 E_h 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 E_h соответствует рассчитанному для этой системы.

Такие потенциалзадающие системы являются “управляющими” для второстепенных систем переменновалентных элементов, поскольку последние вынуждены “приспосабливаться” к основной потенциалзадающей системе 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 $2H_2O = O_{2(гвз)} + 4H^+ + 4e$. В соответствии с приведенной выше формулой $E_h = E^0 - 0,0592 pH$; $E^0 = 1,23$ В и, следовательно, $E_h = 1,23 - 0,0592 pH$.

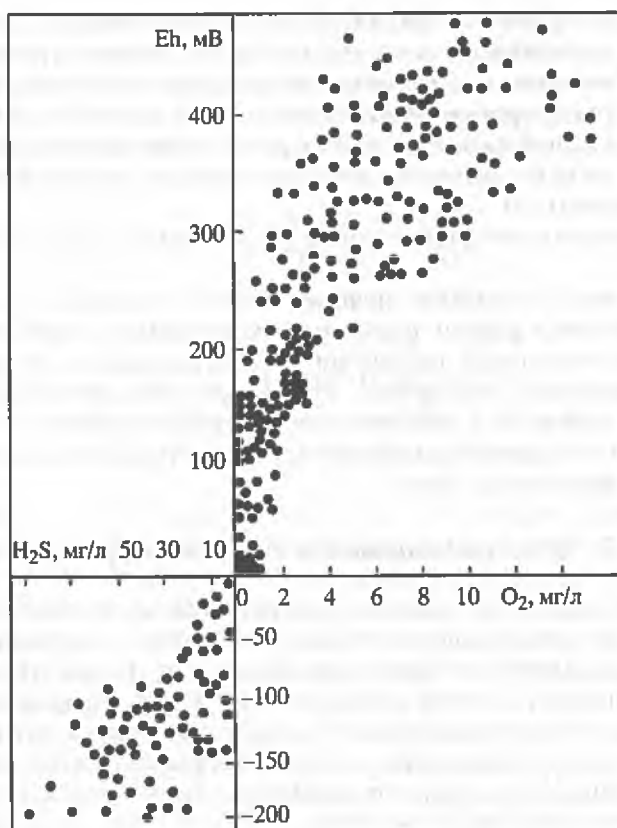


Рис. 4.4. Изменение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод в зависимости от концентраций в них O₂ и H₂S, по [Закутин, Щека, 1985]

В соответствии с этим при $P_{O_2} = 1,1$ МПа Eh околонейтральных подземных вод должен составлять приблизительно 0,8 В. В действительности реальное значение окислительно-восстановительного потенциала околонейтральных кислородсодержащих подземных вод гораздо меньшее. Такие высокие значения Eh практически не достигаются даже в атмосферных осадках. Наиболее часто значения окислительно-восстановительного потенциала метеорных вод составляют +(400÷700) мВ. Меньшие реальные значения Eh 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 расчет реального потенциала кислородсодержащих вод всегда затруднен. Тем не менее можно установить порядок его значений на основе экспериментально изученных природных эмпирических зависимостей между концентрациями кислорода в подземных водах и их Eh-pH. Из данных, приведенных на рис. 4.4, следует, что содержание O₂ в подземных водах, равное 2–4 мг/л, уже обеспечивает значения потенциала подземных вод более 200 мВ. При меньших содержаниях кислорода значения окислительно-восстановитель-

ного потенциала подземных вод быстро уменьшаются, оставаясь положительными даже при минимальных (0,1 мг/л) концентрациях кислорода.

Система серы. Окислительно-восстановительное состояние подземных вод, содержащих разновалентные соединения серы, определяется системой



Восстановление SO_4^{2-} до H_2S при $T < 100^\circ C$ происходит в результате биогенной сульфатредукции. Микроорганизмы активно образуют H_2S в диапазоне рН 4–10,5 и при температуре от 0 до $80^\circ C$. 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.

Образующийся в результате сульфатредукции H_2S задает окислительно-восстановительный потенциал среды. После начала генерации сульфидной серы значения E_h подземных вод быстро снижаются до отрицательных (см. рис. 4.4). Таким образом, в условиях протекания процессов сульфатредукции восстановительная среда является следствием возникновения H_2S . В этом заключается важнейшее геохимическое значение процесса сульфатредукции. Известно, что появление даже небольшого количества H_2S в водах приводит к достаточно резкому снижению их E_h . Так, наличие в подземных водах сероводорода в количестве < 10 мг/л уже может понизить значения E_h до отрицательных значений.

Для установления E_h -рН границ SO_4^{2-}/H_2S часто используют реакцию, дающую химическое описание процесса сульфатредукции [Гаррелс, Крайст, 1968]:



Это не совсем правильно, так как, во-первых, протекание указанной реакции зависит больше от жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, чем от термодинамических параметров среды, во-вторых, реакция не является полностью термодинамически обратимой.

Действительно, обратный процесс окисления H_2S и $HS^- \rightarrow SO_4^{2-}$ происходит по-иному и протекает в несколько этапов.

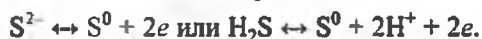
Первый этап включает окисление H_2S до элементарной серы $2H_2S + O_2 = 2S^0 + 2H_2O$, этот процесс обычно происходит при участии тионовых и бесцветных серобактерий. Процесс окисления H_2S до серы как гидрогеохимическое явление широко распространен. Он протекает в широком диапазоне рН и определяет формирование 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 промежуточных между ними продуктов $S_2O_3^{2-}$, 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 применение 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. Они 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 (1948), С.С. Заводнов (1965) и М.Ф. Сташук (1968) 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 его значениях (до 3) и определяется уравнением (4.21). При больших значениях рН состояние и концентрации железа определяются последовательно уравнениями (4.22)–(4.27)

Действие системы железа особенно проявляется в бескислородных и бессульфидных типах подземных вод, а также в подземных водах с высоким содержанием органических веществ гумусового ряда.

В кислородсодержащих подземных водах, не содержащих органических веществ, реакция окисления двухвалентного железа $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ и последующий гидролиз с образованием труднорастворимого $Fe(OH)_3$ выводят железо из этих подземных вод. Г.А. Соломин (1967) показал, что в равновесии с осадком гидроксида железа в кислородсодержащей воде, не содержащей органических веществ, может быть только ~20 мг/л железа. Совершенно иная ситуация складывается в бескислородных и бессульфидных подземных водах. Вследствие относительно высокой растворимости $Fe(OH)_2$ 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 значение E_h бескислородных и бессульфидных вод с минимальным содержанием органических веществ оказывается близким к равновесному (рис. 4.3)

Это позволяет рассчитать и контролировать инструментальные замеры потенциала подземных вод с высокими концентрациями двухвалентного железа. Многочисленные материалы показывают, что система железа в бескислородных и бессульфидных маломинерализованных подземных водах определяет значения E_h , равные примерно $+(100 \div 250)$ мВ. Иная ситуация наблюдается в кислородсодержащих подземных водах с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда (фульво- и гуминовые кислоты): концентрации железа в таких водах всегда превышают расчетные концентрации и достигают $n \cdot n \times 10$ 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 сте-

пень отклонения реальных значений Eh от расчетных зависят от концентраций этих органических веществ. Причина этого заключается в том, что в результате образования устойчивых комплексных соединений с органическими веществами все меньшая часть активности Fe^{3+} становится доступной для процессов гидролиза, поэтому кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные диапазоны существования железа в подземных водах расширяются.

К физико-химическим причинам описанных процессов относятся 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 восстановительной формами железа комплексные соединения, концентрации этих форм изменяются в разной степени. В этом случае окислительно-восстановительный потенциал системы зависит от соотношения концентраций (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 – степень закомплексованности Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно; $Fe(III)$ 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 изменения 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 больше $(1 - \alpha [Fe(II)])$, 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 отношение в свою очередь зависит от степени устойчивости комплексных соединений и концентраций комплексообразующих агентов: чем больше их концентрации 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 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 (4.20), $Eh = -0,0592$ рН. Таким

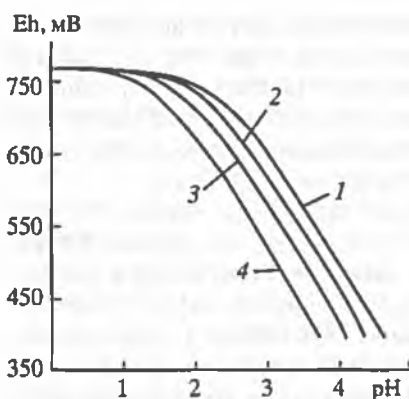


Рис. 4.5. Изменение окислительно-восстановительного потенциала системы железа в присутствии уксусной кислоты в зависимости от pH раствора (по Х.М. Якубову)

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

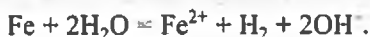
образом, в нейтральной среде при pH = 7 Eh водородсодержащих вод выше — 413 мВ (рис. 4.3).

Потенциалзадающее действие системы водорода проявляется как в естественных условиях, так и в техногенных. Основными источниками водорода для подземных вод являются водородообразующие бактерии.

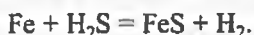
Водородное брожение может протекать при разложении гемицеллюлозы, сахаров, солей жирных кислот и других легкоусваиваемых продуктов, а также клетчатки. Такие органические вещества могут присутствовать и в сточных водах, загрязняющих подземные воды, и поэтому система водорода действует не только в естественных условиях формирования подземных вод, но и в техногенных условиях.

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 $Fe - 2e = Fe^{2+}$ и катодная $2H^+ + 2e = H_2$ (кислая среда); $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ (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 через другие потенциалзадающие системы; важны кинетика промежуточных реакций.

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 E_h 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 процессов 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 значительно величина окислительно-восстановительного потенциала снижается 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 здесь имеют свойства органических веществ пород. Экспериментальные исследования

Таблица 4.3

Потенциалзадающие системы подземных вод

Система	Потенциалзадающая реакция	Уравнение для расчета Eh
1. O ₂ /H ₂ O	2H ₂ O = O ₂ + 4H ⁺ + 4e	Eh = 1,23 - 0,059pH
2. O ₂ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ = O ₂ + 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,68 - 0,059pH
3. Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ²⁺ = Fe ³⁺ + e	Eh = 0,77 - 0,059 lg(a _{Fe³⁺} /a _{Fe²⁺})
Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 3H ₂ O = Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e	Eh = 1,04 - 0,178pH - 0,059 lg a _{Fe²⁺}
4. Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O = 3Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,17 - 0,059pH
5. Fe ₃ O ₄ /FeOOH	Fe ₃ O ₄ + 2 H ₂ O = 3FeOOH + H ⁺ + e	Eh = 0,22 - 0,059pH
6. Fe ₃ O ₄ /Fe(OH) ₃	Fe ₃ O ₄ + 5H ₂ O = 3Fe(OH) ₃ + H ⁺ + e	Eh = 0,90 - 0,059pH
7. FeCO ₃ /Fe ₃ O ₄	3FeCO ₃ + H ₂ O = Fe ₃ O ₄ + 3CO _{2(r)} + 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,23 - 0,059pH + 0,089 lg P _{CO₂}
8. FeCO ₃ /Fe ₂ O ₃	2FeCO ₃ + H ₂ O = Fe ₂ O ₃ + 2CO _{2(r)} + 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,21 - 0,059pH + 0,059 lg P _{CO₂}
9. FeCO ₃ /Fe(OH) ₃	FeCO ₃ + 2H ₂ O = Fe(OH) ₃ + CO _{2(r)} + H ⁺ + e	Eh = 0,45 - 0,059pH + 0,059 lg P _{CO₂}
10. H ₂ S/SO ₄ ²⁻	H ₂ S + 4H ₂ O = SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e	Eh = 0,30 - 0,074pH + 0,0074 lg(a _{SO₄²⁻} /a _{H₂S})
11. H ₂ S/S _{кр}	H ₂ S = S _{кр} + 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,14 - 0,059pH - 0,0296 lg a _{H₂S}
12. S _{кр} /SO ₄ ²⁻	S _{кр} + 4 H ₂ O = SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e	Eh = 0,35 - 0,079pH + 0,010 lg a _{SO₄²⁻}
13. FeS ₂ /Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ + 6H ₂ S = 3FeS ₂ + 4H ₂ O + 4H ⁺ + 4e	Eh = -0,65 - 0,059pH - 0,089 a _{H₂S}
14. FeS ₂ /Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + 4H ₂ S = 2FeS ₂ + 3H ₂ O + 2H ⁺ + 2e	Eh = -0,92 - 0,059pH - 0,118 a _{H₂S}
15. FeS ₂ /Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ + 2H ₂ S = FeS ₂ + 3H ₂ O + H ⁺ + e	Eh = -1,16 - 0,059pH - 0,118 lg a _{H₂S}
16. FeS ₂ /Fe ₃ O ₄	3FeS ₂ + 28H ₂ O = Fe ₃ O ₄ + 6 SO ₄ ²⁻ + 56H ⁺ + 44e	Eh = 0,39 - 0,075pH + 0,0081 lg a _{SO₄²⁻}
17. FeS ₂ /Fe ₂ O ₃	2FeS ₂ + 19H ₂ O = Fe ₂ O ₃ + 4 SO ₄ ²⁻ + 38H ⁺ + 30e	Eh = 0,38 - 0,075pH + 0,0079 lg a _{SO₄²⁻}
18. FeS ₂ /Fe(OH) ₃	FeS ₂ + 11H ₂ O = Fe(OH) ₃ + 2 SO ₄ ²⁻ + 19H ⁺ + 15e	Eh = 0,40 - 0,75pH + 0,0079 lg a _{SO₄²⁻}
19. C/CO ₂	C _{тв} + 2H ₂ O = CO _{2(r)} + 4H ⁺ + 4e	Eh = 0,21 - 0,059pH + 0,015 lg P _{CO₂}

Система	Потенциалзадающая реакция	Уравнение для расчета Eh
20. CH ₂ O/CO ₂	CH ₂ O + H ₂ O = CO _{2(r)} + 4H ⁺ + 4e	Eh = -0,07 - 0,059pH + 0,015 lg(P _{CO₂} /a _{CH₂O})
21. C/CH ₄	CH _{4(r)} + C _{тв} + 4H ⁺ + 4e	Eh = 0,09 - 0,059pH - 0,015 lg a _{CH₄}
22. CH ₄ /CO ₂	CH ₄ + 2H ₂ O = CO _{2(r)} + 8H ⁺ + 8e	Eh = 0,16 - 0,059pH + 0,0074 lg(P _{CO₂} /a _{CH₄})
23. H ₂ /H ⁺	H _{2(r)} = 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,00 - 0,059pH - 0,0296 lg f _{H₂}
24. NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O = NO ₃ ⁻ + 10H ⁺ + 8e	Eh = 0,88 - 0,074pH + lg(a _{NO₃⁻} /a _{NH₄⁺})
25. NH ₄ ⁺ /NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺ + 2H ₂ O = NO ₂ ⁻ + 8H ⁺ + 6e	Eh = 0,90 - 0,079pH + lg(a _{NO₂⁻} /a _{NH₄⁺})
26. NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ + H ₂ O = NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e	Eh = 0,82 - 0,059pH + lg(a _{NO₃⁻} /a _{NO₂⁻})
27. NH ₄ ⁺ /N ₂	NH ₄ ⁺ = 1/2 N ₂ + 4H ⁺ + 3e	Eh = 0,31 - 0,079pH + lg a(a _{N₂^{0,5}} /a _{NH₄⁺})
28. N ₂ /NO ₂ ⁻	1/2 N _{2(r)} + 2H ₂ O = NO ₂ ⁻ + 4H ⁺ + 3e	Eh = 1,53 - 0,079pH + lg a(a _{NO₂⁻} /a _{N₂^{0,5}})
29. N ₂ /NO ₃ ⁻	1/2 N _{2(r)} + 3H ₂ O = NO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e	Eh = 1,23 - 0,071pH + lg a(a _{NO₃⁻} /a _{N₂^{0,5}})

* Термодинамические уравнения реакций рассчитаны по данным табл. 2.3, поэтому они отличаются от эффективных Eh-pH границ тех же соединений азота, представленных в работе [Крайнов, Закутин, 1989]

А.К. Лисицина (1975), 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 восстанавливающая способность характерна для торфа, по данным перечисленных выше авторов, торфы могут снизить E_h до -200 мВ. При этом подчеркнем, 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.

В заключение раздела о потенциалзадающих системах подземных вод приведем таблицу химических реакций и уравнений, дающих возможность рассчитать окислительно-восстановительный потенциал подземных вод в предположении, что в них действуют различные потенциалзадающие системы (табл. 4.3), а также те общие закономерности, которые позволяют определить наиболее вероятную потенциалзадающую систему в конкретных реальных подземных водах [Крайнов, Рыженко, 1992]. Эти закономерности сводятся к следующему.

1. В общей геохимической зональности подземных вод существует постепенный переход от аэробных потенциалзадающих систем, связанных с влиянием атмосферы, к потенциалзадающим системам, связанным с процессами, которые происходят с участием пород земной коры. Поэтому в гидрогеологических структурах существует последовательная смена действия потенциалзадающих систем: O_2/H_2O ; $Fe(III)/Fe(II)$; S/H_2S (биологическое восстановление SO_4 органическим веществом); органическое вещество / CO_2 , CH_4 (биологическое окисление, восстановление углерода); H_2 .

2. Существуют термодинамические и кинетические ограничения действия потенциалзадающих систем. Чтобы выполнять роль потенциалзадающей системы, химический элемент в данной гидрогеохимической системе переменной валентности должен быть преобладающим по массе, а реакции его разновалентных форм с разновалентными формами других элементов должны происходить термодинамически обратимо и кинетически быстрее других существующих редокс-пар. Два последних положения определяют принципы выбора приоритетных потенциалзадающих систем в конкретных ситуациях.

3. Кинетический механизм и скорость конкретной окислительно-восстановительной реакции в данных термобарических условиях должны быть таковы, чтобы в этих условиях конкретная реакция была обратимой редокс-системой, потенциал которой можно рассчитать.

4. Если в подземных водах имеется несколько возможных потенциалзадающих систем, то наиболее вероятно приоритетное действие той из них, скорости реакций в которой максимальны.

4.2.7. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод

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

Различные геохимические типы подземных вод имеют разные пределы изменения окислительно-восстановительного потенциала (см. рис. 4.6). Так, в кисло-

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 ($pH < 4$) 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 структур, содержащих галогенные формации

родосодержащих водах Eh, как правило, > 200 мВ, так как минимальные содержания кислорода в водах (n мг/л) уже обеспечивают высокие положительные значения Eh. Высокие (до $+600$ и даже $+800$ мВ) значения Eh имеют кислые воды окисляющихся сульфидных месторождений. Особенно высокие (до $+860$ мВ при $pH < 2$) значения Eh рудничных вод формируются в присутствии железистых бактерий. Очень высокие положительные величины Eh (до $+790$ мВ при $pH < 2$) характерны также для кислых термальных вод районов современного вулканизма.

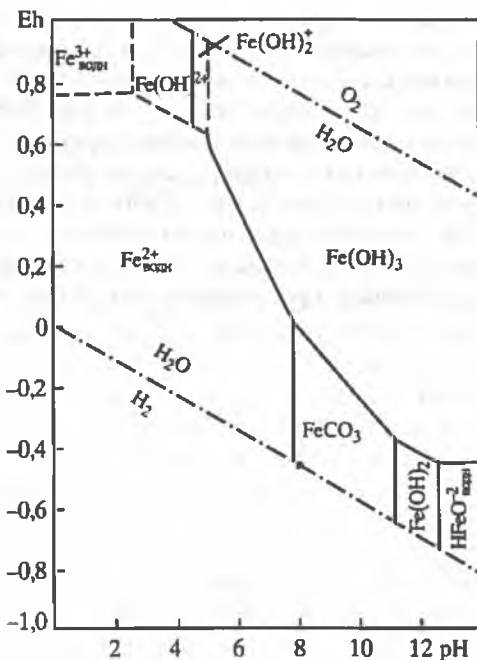
Низкие величины Eh обнаружены в минерализованных водах, взаимодействующих с нефтяными залежами и битуминозными породами и содержащих свободный сероводород; их Eh опускается до $-(400 \div 500)$ мВ. Но обычные значения Eh сероводородных вод составляют $-(100 \div 350)$ мВ. Например, окислительно-восстановительный потенциал маестинских 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 гипсовые и карбонатные породы. Протеканием процессов сульфатредукции определяется формирование в таких структурах сероводородных и гидросульфидных вод разнообразного химического состава со значениями Eh 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 Eh, равный -500 мВ. Крайне низкие величины Eh (до -609 мВ) установил Г.А. Соломин в резкощелочных ($pH 12,5$) водах основания Куйбышевской ГЭС.

Промежуточные значения Eh характерны для углекислых и азотных термальных трещинно-жильных и пластово-трещинных вод горно-складчатых областей. Углекислые воды обычно имеют положительные значения Eh, при этом максимальные 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 Eh уменьшается по



мере погружения водоносных горизонтов, уменьшения скорости движения воды и увеличения в них концентраций сероводорода. В бессероводородных углекислых водах 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 снижается до -200 мВ. Эти воды обычно содержат восстановленные формы серы в виде свободного и растворенного H_2S (см. гл. 4) и гидросульфидного иона HS^- .

Глава 5

МАССОПЕРЕНОС В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В гл. 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 макросовокупности равновесными быть уже не могут. Причина в том, что по каким-то частным системам они обязательно окажутся открытыми (обменивающимися с внешней средой веществом и энергией), а изменение внешних условий и обмен с внешними источниками вещества будут иметь следствием нарушение движения к равновесности протекающих в системах процессов и сформируется их необратимость.

Из результатов термодинамического изучения таких открытых систем, выполненных в физике и химии И. Пригожиным, а в геохимии С.И. Смирновым, Е.В. Добровольским и др., следует, что в системах могут устанавливаться так называемые *стационарные* (или квазистационарные) *состояния*. Стационарным называют такое состояние, при котором параметры системы (градиенты концентраций, температуры и давления) являются постоянными, они не изменяются во времени и поддерживаются благодаря обмену с окружающей средой. Типичные примеры таких стационарных 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 (в понятиях кинетики) 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 находилось бы только определенное (ограниченное) количество CO_2 и из которой продукты реакции не отводились, то скорости реакций вправо и влево скоро сравнялись и в системе возникло бы равновесное состояние. Но в нашей открытой системе этого произойти не может, поскольку расход CO_2 в этой реакции компенсируется поступлением из биохимических, глубинных и прочих источников. Указанная реакция продолжает осуществляться в правую сторону. В реальных гидрогеологических системах протеканию таких реакций способствует еще и движение подземных вод, ведущее к отводу продуктов реакции. Благодаря этому химические процессы в открытых системах, имеющих постоянный внешний источник вещества ($\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$ и CO_2 в рассмотренном примере), направлены в сторону продуктов реакции и не достигают состояния равенства скоростей прямой и обратной реакций.

В данном случае при характеристике стационарных состояний мы рассмотрели только один пример протекания химической реакции, определяющей растворение карбонатных пород. На самом деле в стационарных гидрогеохимических системах происходит не только растворение, но и многие другие процессы, например, кристаллизация, ионный обмен и др. Действие всех этих процессов

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 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 того, 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 движений жидкостей и физико-химических процессов, а также скорость, механизм и время протекания этих процессов.

Уже в 60-е годы прошлого века выяснилось, что количественное познание процессов формирования химического состава подземных вод вне теории массопереноса невозможно, поэтому с этого времени началось активное приращение теории и методов физико-химической гидродинамики и кинетики к решению частных и общих задач гидрогеохимии. Особенно выделяются работы Н.Н. Веригина (1969), В.М. Шестакова, Л. Лукнера (1986), Г. Хелгесона (1968–1982), С.И. Смирнова (1974), Е.В. Добровольского (1988) и др.

5.1. Градиент химического потенциала как движущая сила процессов массопереноса при формировании химического состава подземных вод

Химический состав подземных вод формируется вследствие комплекса химических процессов, стремящихся привести состав вод в химическое и термобарическое равновесие со средой. Общей причиной протекания этих процессов является существование градиентов концентраций, температуры и давления как в собственно водной системе, так и между фазами в сложной гетерогенной системе вода–порода–газ. Так как в макросистемах земной коры существуют такие градиенты, то система подземная вода–окружающая среда находится в концентрационных, температурных, барических, гравитационных и других полях. Для разрешения 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 концентрационного поля выполняет *градиент химического потенциала компонента системы*, который определяет направление и предел самопроизвольного протекания процессов в системе, в том числе и процесса перехода компонента из одной фазы в другую при их взаимодействиях. Подобно тому как градиент температуры является движущей силой при теплопередаче, так и градиент химического потенциала компонента системы является движущей силой при переносе массы. По мере протекания химического процесса химический потенциал компонента в каждой фазе и между фазами выравнивается

и в момент наступления равновесия он становится одинаковым во всех сосуществующих фазах. Это означает: *если 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 динамического обмена, массоперенос (массообмен) отсутствует.

Для систем при $T, P = \text{const}$ химический потенциал вещества есть свободная энергия Гиббса фазы G , отнесенная к числу молей вещества. Для фазы, состоящей из индивидуального вещества, химический потенциал $\mu = G_{\text{общ}}/n$ (где $G_{\text{общ}}$ – свободная энергия Гиббса системы; n – число молей вещества). Для фазы, состоящей из $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ и т.д. молей различных компонентов, химический потенциал компонента i равен производной

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T} \quad (5.1)$$

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 при постоянных количествах каждого из остальных компонентов, содержащихся в этой фазе. При этом

$$G_{\text{общ}} = \sum \mu_i n_i \quad \text{и} \quad (dG_{\text{общ}})_{T, P} = \sum \mu_i dn_i, \quad (5.2)$$

где $\sum \mu_i dn_i$ – сумма произведений химического потенциала μ_i компонентов на изменение числа их молей. Эта величина определяет изменение свободной энергии системы, связанное с изменением количественного содержания компонентов.

Известно (см. главу 2), что термодинамическим условием возможности самопроизвольного течения процесса в прямом направлении для любого гомогенного или гетерогенного химического процесса является выполнение неравенства $dG_{\text{общ}} < 0$ (для протекания процесса энергия системы должна убывать); применительно к химическому потенциалу это означает, что $\sum \mu_i dn_i < 0$. При достижении равновесия $dG_{\text{общ}} = 0$ и 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 в соответствии с изложенным о существовании градиента химического потенциала компонента в частной гидрогеохимической системе можно судить на основе расчета $\Delta G_{\text{общ}}$ системы. Критерием существования градиента химического потенциала в гидрогеохимической системе и протекания в ней самопроизвольного процесса (например, перехода компонента из твердой фазы в жидкую) 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, жидкостях 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 фазы 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 фазах и точках фаз неодинаковы, то возникают направленные диффузионные токи, стремящиеся выравнять концентрации. Такая система стремится посредством диффузии перейти в состояние термодинамического равновесия, характеризующееся 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, от поверхности в объем водного раствора) – 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. Занимаемые ими ранее 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, и 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*:

$$J_m = -D_m \frac{dC}{dx} S dt, \quad (5.3)$$

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

Таблица 5.1

Коэффициенты молекулярной диффузии веществ в воде [Смирнов, 1974]

Соли одновалентных элементов	$T, ^\circ\text{C}$	$D_m, 10\text{ м}^2/\text{с}$	Соли двухвалентных элементов	$T, ^\circ\text{C}$	$D_m, 10\text{ м}^2/\text{с}$
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			

простое выражение для первого закона Фика получим, если обратимся к удельному диффузионному потоку \bar{j}_m , который представляет собой поток вещества через единицу поверхности в единицу времени. Он равен

$$\bar{J}_m = -D_m \text{grad} C. \quad (5.4)$$

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 (СИ) измеряется в квадратных метрах 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 концентрации диффундирующего вещества и других присутствующих в системе веществ, температуры и давления. Экспериментально установлено, что в "свободных" водных растворах коэффициенты диффузии солей одновалентных элементов имеют величину $n \cdot 10^{-9}$ м²/с, где n изменяется при 25 °С и 0,1 МПа от 1 до 2 и немного выше (табл. 5.1). Коэффициенты диффузии солей двухвалентных элементов меньше, в этом случае n , как правило, менее единицы. Температурная зависимость коэффициентов диффузии описывается уравнением Аррениуса

$$D_T = D_0 \exp[-A/R(T - T_0)], \quad (5.5)$$

где D_0 и D_T – коэффициенты диффузии при температурах T_0 и T ; A – энергия активации, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная.

В насыщенных водой пористых средах эффективные коэффициенты диффузии солей имеют величину $n \cdot 10^{-6}$ см²/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 площади поперечных сечений, через которые происходит диффузия, под влиянием непроводящего скелета (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 (уравнение Аррениуса). Установлено, что при повышении температуры на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 полупроницаемой перегородкой. Проявление 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 концентрации H_2O . Наличие такого градиента концентрации растворителя определяется стремлением общей системы растворов к термодинамическому равновесию, которое реализуется потоком молекул растворителя через перегородку по направлению от менее концентрированного раствора (где активность воды выше) к более концентрированному (где активность воды ниже).

Таким образом, наличие осмоса связано с понижением активности (химического потенциала) растворителя в растворе под действием растворенного вещества. Осмотический поток направлен навстречу диффузии растворенного вещества и в общей совокупности явлений ведет к выравниванию концентраций веществ в растворах, разделенных пористыми перегородками, причем, 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 давлением*. В соответствии с определением [Курс физической химии, 1969–1973], осмотическое давление равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полунепроницаемой перегородкой. Иными словами, это величина внешнего гидростатического давления, которое нужно наложить на раствор, чтобы предупредить поступление в него растворителя через полунепроницаемую перегородку. Таким давлением обеспечивается термодинамическое равновесие в системе растворов, разделенных перегородкой. По величине оно может быть значительным.

Рис. 5.1. Зависимость между минерализацией и осмотическим давлением почвенного раствора, по [Ковда, 1946]

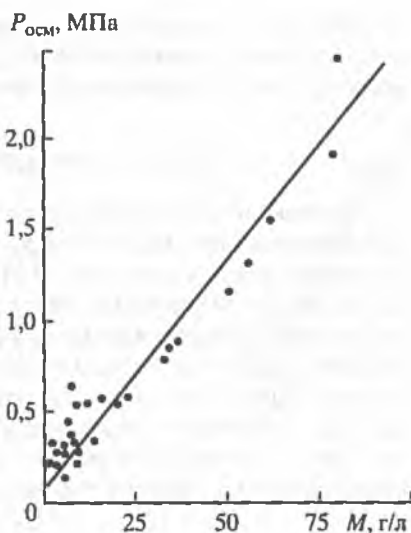
Так, в работе [Смирнов, 1974] показано, что на границе ячеек с морской и дистиллированной водой осмотическое давление при температуре 25 °С равно 2,4 МПа.

Величину осмотического давления можно вычислить: в разбавленных растворах это давление прямо пропорционально концентрации растворенного вещества C и температуре T , т.е. $\pi = \epsilon CT$. 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 $\pi = CRT$.

В идеальных и предельно разбавленных растворах осмотическое давление не зависит от природы растворенных веществ, оно определяется только общим числом частиц (ионов и ассоциатов) в единице объема раствора. Для более концентрированных растворов электролитов природа растворенного вещества уже влияет на величину осмотического давления. Чем выше способность электролита к диссоциации, тем большее число молекул воды будет связано с частицами растворенного вещества и тем больше будет раствор 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. Если взять полупроницаемую перегородку (например, из органического вещества или глинистую) и продавливать через нее раствор электролита, то при достаточной величине давления молекулы растворителя (воды) будут проходить через перегородку, а молекулы растворенного вещества будут ею задерживаться, подвергаясь концентрированию. Это явление называется обратным осмосом. Как показано в работе [Смирнов, 1974], явление обратного осмоса в гидрогеохимических системах может иметь значение только в тех случаях, когда в системе, состоящей из двух геохимических типов подземных вод, разделенных формаций глинистых пород, гидростатическое давление превышает осмотическое. В рассмотренном нами случае сочетания ячеек с морской и дистиллированной водой для увеличения солености морской воды за счет удаления H_2O необходимо ее подвергнуть внешнему избыточному давлению более 2,4 МПа, 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 с различными минерализацией и химическим составом разделены перегородкой мелкодисперсных пород. Такие ситуации часто встречаются в гидрогеохимических системах. Например, измерение осмотического давления почвенных подземных вод показало, что с ростом минерализации, происходящем при засолении почв в аридной зоне,



осмотическое давление увеличивается до 2,5 МПа (рис. 5.1). Осмос может также наводить 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 (1986), В.А. Мироненко. В работе [Мироненко, 1983] *конвективный массоперенос* растворенного вещества определяется как механический (гидравлический) перенос растворенного вещества фильтрационным потоком (статистически 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:

$$v_g = \frac{v}{n} = \frac{k_\phi H_r}{n}, \quad (5.6)$$

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

Так как скорости перемещения вещества фильтрующимся потоком усредняются согласно формуле $v_g = (k_\phi H_r)/n$, то в таком представлении конвективный перенос должен характеризоваться резкой границей раздела между вытесняющей и вытесняемой жидкостью, т.е. перемешивания нет, тогда говорят о *поршневом вытеснении* одной жидкости другой. Модель поршневого вытеснения широко используется в гидрогеодинамике при решении различных задач, связанных с прогнозом изменения качества подземных вод под влиянием поступления в них загрязняющих веществ, морских вод и т.п.

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

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

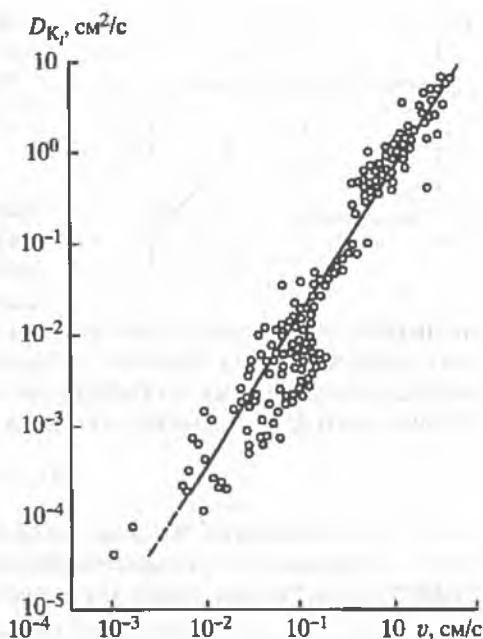
Суммарный удельный поток вещества при конвективной диффузии имеет вид

$$J = Cv - D_m \text{grad } C, \quad (5.7)$$

где Cv – конвективный поток; $D_m \text{grad } C$ – 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 условий и не учитывает действия внешних силовых полей (гравитационного и др.). При этом предполагается, что коэффициент диффузии от концентрации не зависит. *Уравнение конвективной диффузии (5.7) не учитывает изменений концентраций вещества, связанных с протеканием химических реакций при массопереносе.*

Рис. 5.2. Зависимость коэффициента продольной диффузии D_{K_l} от истинной скорости фильтрации v , по [Смирнов, 1971]

Кружки — экспериментальные данные; прямая — линия регрессии $\log D_{K_l}$ по $\log v$



При изучении процесса конвективной диффузии в гидрогеохимии используют коэффициент конвективной диффузии D_{K_l} , являющийся в сущности эффективным коэффициентом диффузии, который учитывает оба возможных механизма рассеяния вещества (молекулярно-диффузионный и конвективный), и поэтому зависящий 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 $n \text{ см}^2/\text{с}$. Основной причиной широкого варьирования коэффициента продольной конвективной диффузии является изменение скорости фильтрации жидкости. Если $v = 0$, то $D_{K_l} = D_m$. С ростом скорости фильтрации D_{K_l} увеличивается. Максимальные значения D_{K_l} ($n, \text{ см}^2/\text{с}$) 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 “размывание” 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

$$Pe = \frac{vl}{D_{K_l}}, \quad (5.8)$$

где v — скорость движения потока, $\text{см}/\text{с}$; l — расстояние, на котором происходит изменение концентраций, см ; D_{K_l} — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

Если число Pe мало ($< 5 \cdot 10^2$), то распределение концентраций определяется 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 внутриворонковых скоростей при фильтрации жидкостей (продольная гидродисперсия), а также со случайными перемещениями

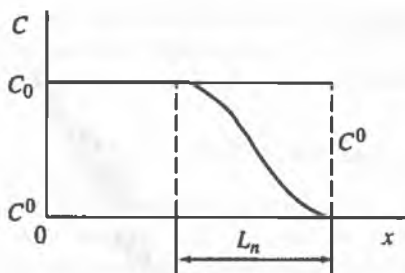


Рис. 5.3. Характерный график пространственного изменения концентрации консервативного компонента в движущемся потоке жидкости при наличии диффузии или гидродисперсии, по [Мироненко, 1983]

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

$$D_r = D_m + \eta v, \quad (5.9)$$

где D_r — коэффициент продольной гидродисперсии; η — эмпирический коэффициент, отражающий геометрию неупорядоченного порового или трещинного пространства горных пород [Мироненко, 1983]; v — скорость фильтрации. Численно $D_{к,г} = D_r$ и по существу эти 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 постоянно изменяются от C_0 до C^0 [Мироненко, 1983].

5.2.4. Кинетика процессов массопереноса

Кинетика геохимических процессов изучается на основе законов и методов химической кинетики — раздела физической химии о скоростях химических реакций. Скорость химической реакции есть количество вещества n , реагирующего в единицу времени t :

$$W = (-dn/dt). \quad (5.10)$$

В гомогенной системе количество вещества относится к объему фазы и скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ $W = kc_1c_2c_3 \dots c_i$ (уравнение 2.9) или в общем виде $W = K \prod_i c_i^{\nu_i}$, где c_1, c_2, \dots, c_i — концентрации веществ; k — константа скорости, зависящая от температуры (см. уравнение Аррениуса (5.5)), давления, природы реагирующих веществ, но не зависящая от их концентраций; ν_i — показатель, характеризующий порядок реакции по веществу i . Порядок реакции по какому-либо веществу есть эмпирически определяемый показатель степени у концентрации этого вещества в уравнении реакции. В гетерогенной системе выражение для скорости учитывает также поверхность взаимодействия (раздела) фаз. Поэтому скорость растворения минералов имеет размерность: количество вещества \times площадь $^{-1} \times$ время $^{-1}$.

Молекулярность реакции устанавливается при исследовании ее механизма и соответствует общему числу молекул, участвующих одновременно в элементарном акте реакции. Порядок и молекулярность совпадают для одностадийных элементарных реакций. Порядок реакции может быть нулевым, первым, вторым, третьим или дробным, тогда как молекулярность выражается целым положительным числом (обычно 1, 2, 3, так как вероятность одновременного взаимодействия более трех частиц очень мала). Например, экспериментально установлено, что порядок скорости реакции растворения оливина в кислых водных растворах при 25 °С по H^+ равен 0,7. Радиоактивный распад – реакция первого порядка.

Кинетика процессов формирования химического состава подземных вод стала активно изучаться с начала 70-х годов прошлого века, когда стало ясно, что без кинетических знаний невозможно прогнозировать гидрогеохимические явления. Ее становлению в геохимии и гидрогеохимии способствовали работы многих отечественных и зарубежных ученых – С.И. Смирнова (1974), В.С. Голубева (1968), Е.В. Добровольского (1988), Г. Хельгесона (1968–1982), Р. Бернера (1978), А.К. Ласаги (1981), В.А. Алексеева (2005).

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 общие кинетические особенности [Голубев, Гарибянц, 1968].

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 образовавшегося в результате взаимодействия вещества в объем 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 стадией 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 из-за зависимости коэффициента диффузии и константы скорости от температуры. При изменении последней на 10 °С скорость диффузии в газах и растворах изменяется приблизительно в 1,2 раза, а скорость химических реакций – в 2–4 раза. Поэтому один и тот же процесс при низкой температуре может определяться скоростью химических реакций, а при высокой – скоростью диффузионного процесса. Так, для флюорита при 0,5–13,5 °С механизм процесса растворения определяется химической реакцией, а при температуре 23–100 °С – 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, далеком от насыщения, т.е. при высоких градиентах концентраций в гетерогенной системе, внешнедиффузионный механизм определяет растворение гипса, тенардита, галита, сильвина, кальцита (при $pH \leq 4$).

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 $10^{-8} + 10^{-7}$ мкм². Вообще внутридиффузионный механизм гетерогенных взаимодействий лучше проявляется при уменьшении проницаемости пород и при минимальной скорости раствора, когда эта скорость становится пренебрежимо малой по сравнению со скоростью молекулярного массопереноса [Смирнов, 1974].

5.2.5. Уравнения массоотдачи и массопередачи

При характеристике процессов массоотдачи, протекающих во внешнедиффузионной области, используют следующее обобщенное уравнение, являющееся следствием градиентного закона Фика:

$$Q = \beta(C_s - C_0), \quad (5.11)$$

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 (1971) 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 концентрацией в данный момент времени t 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) 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. Последнее означает, что для расчета кинетики массопереноса, происходящего по механизму химической реакции, необходимо знать порядок реакции.

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 представлений о влиянии так называемого диффузионного слоя на гетерогенные взаимодействия. *Диффузионный слой* – это область 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_r до C_0 .

По экспериментальным данным при взаимодействии в системе вода–растворяющееся вещество коэффициент массоотдачи прямо пропорционален коэффициенту диффузии конкретного вещества в жидкой фазе D_m и обратно пропорционален толщине диффузионного пограничного слоя τ , т.е. $\beta = D_m/\tau$.

Экспериментально установлено, что величина τ варьирует от 10^{-2} до 10^{-4} см и уменьшается с увеличением скорости потока. Это означает, что при внешнедиффузионном кинетическом механизме массопереноса коэффициент массоотдачи β 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 упрощенном виде. 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, а 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

$$j = C\bar{v} - D_m \text{grad} C + \theta. \quad (5.12)$$

Вид терма 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 термом

$$\theta = \beta (C_s - C_\infty). \quad (5.13)$$

Если же гетерогенный процесс геохимических взаимодействий лимитируется кинетической стадией процесса, то для реакции первого порядка (приемлемое допущение для растворения твердых веществ в воде)

$$\theta = C_n [1 - \exp(-kt)], \quad (5.14)$$

где C_n – равновесная концентрация вещества; k – константа скорости реакции растворения; t – время.

В работе [Рыженко, 1989] предложено уравнение скорости растворения твердого вещества, принимающее во внимание комплексообразование компонентов твердой фазы при растворении в воде и водном растворе:

$$\Sigma m_t = a_{\text{нас}} \alpha (1 - \varphi_t) + \Sigma m_{\text{исх}} \varphi_t,$$

$$\varphi_t = \exp\{-kDt/(\beta_r D + k)\}, \quad k = k^0 S/V, \quad D = D^0/Vr, \quad (5.15)$$

где Σm_t и $\Sigma m_{\text{исх}}$ – суммарная концентрация в водной фазе всех форм рассматриваемого компонента твердой фазы в момент времени t и при $t = 0$; $a_{\text{нас}}$ – равновесная активность базовой частицы компонента; α – коэффициент закомплексованности базовой формы компонента в приповерхностном слое твердая фаза/водный раствор; k^0 – константа скорости гетерогенной реакции растворения компонента твердой фазы; D^0 – коэффициент диффузии компонента (усредненный для разных форм в водном растворе); S – площадь контакта твердой и водной фаз; V – объем 1 кг воды, если используется шкала моляльности; r – толщина приповерхностного диффузионного слоя.

Глава 6

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Термодинамические основы физико-химических процессов в гидрогеохимических системах даны в главе 2. В этой главе основы физико-химического знания прилагаются и развиваются далее применительно к познанию конкретных геохимических процессов формирования химического состава подземных вод в реальных гидрогеологических структурах.

6.1. Растворение

6.1.1. Общие понятия о растворении и выщелачивании (экстракции)

Растворение это процесс перехода вещества из твердой или газообразной фазы в жидкую, сопровождаемый разрушением кристаллической структуры твердой фазы. Этим он отличается от процессов *выщелачивания* (экстракции), который представляет избирательное извлечение какого-либо компонента из твердого вещества, сохраняющего при этом свою кристаллическую структуру. Движущей силой растворения и выщелачивания является разность химического потенциала растворяющегося компонента в фазах (см. разделы 2.4.2 и 2.4.3). Равновесие при растворении и выщелачивании наступает, когда химический потенциал компонента в водном растворе становится равным величине его потенциала в твердой или газообразной фазах. При этом происходит выравнивание концентрации растворяющегося компонента на контакте фаз и его концентрации в массе раствора. Достижимая 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. Экспериментальные 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 (и давлении), растворимость даже индивидуального 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 (комплексообразованием, образованием новой твердой фазы, дегазацией и т. д.). Поэтому 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, которые определяют формирование химического состава подземных вод.

Таблица 6.1

Соединения различных элементов хорошо (более 10 мас.%) растворимы в чистой воде при 18–25 °С [Киргинцев, 1972]

Класс соединений	Вещества
Кислоты бескислородные	HF, HCl, HBr, HI
Кислоты кислородные	HClO ₄ , HBrO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ SeO ₄ , HNO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₃ BO ₃
Фториды	KF, RbF, CsF, NH ₄ F, AgF, TlF, BeF ₂ , UO ₂ F ₂ ,
Хлориды	LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NH ₄ Cl, CuCl ₂ , BeCl ₂ , MgCl ₂ , CaCl ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂ , ZnCl ₂ , MnCl ₂ , FeCl ₂ , CoCl ₂ , NiCl ₂ , AlCl ₃ , FeCl ₃ , InCl ₃ , YCl ₃ , LaCl ₃ , ScCl ₃ , TiCl ₃ , CrCl ₃ , ThCl ₄ , UO ₂ Cl ₂ , ZrOCl ₂ , PtCl ₄
Бромиды	LiBr, NaBr, KBr, BrBr, CsBr, NH ₄ Br, CuBr ₂ , MgBr ₂ , SrBr ₂ , BaBr ₂ , ZnBr ₂ , CdBr ₂ , MnBr ₂ , FeBr ₂ , CoBr ₂ , NiBr ₂ , InBr ₃ , YBr ₃ , FeBr ₃ , PtBr ₄ , ThBr ₄
Иодиды	LiI, NaI, KI, RbI, CsI, NH ₄ I, MgI ₂ , CaI ₂ , SrI ₂ , BaI ₂ , ZnI ₂ , CdI ₂ , CoI ₂ , MnI ₂ , NiI ₂ , InI ₃
Сульфаты	Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , Rb ₂ SO ₄ , Cs ₂ S ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , CuSO ₄ , BeSO ₄ , MgSO ₄ , ZnSO ₄ , CdSO ₄ , MnSO ₄ , FeSO ₄ , CoSO ₄ , NiSO ₄ , SnSO ₄ , CrSO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ , U(SO ₄) ₂ , TiOSO ₄ , Zr(SO ₄) ₂ , UO ₂ SO ₄
Селенаты	Na ₂ SeO ₄ , MgSeO ₄ , CuSeO ₄ , ZnSeO ₄ , CdSeO ₄ , NiSeO ₄ , CoSeO ₄ , La ₂ (SeO ₄) ₃ , Ga ₂ (SeO ₄) ₃
Сульфиды, гидросульфиды	Na ₂ S, K ₂ S, Sr(HS) ₂ , Ba(HS) ₂
Молибдаты, вольфраматы	Na ₂ MoO ₄ , K ₂ MoO ₄ , MgMoO ₄ , Na ₂ WO ₄
Нитраты	LiNO ₃ , NaNO ₃ , KNO ₃ , RbNO ₃ , CsNO ₃ , NH ₄ NO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , Be(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ Cl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , Sr(NO ₃) ₂ , Ba(NO ₃) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂ , Mn(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ , Fe(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃ , La(NO ₃) ₃ , Sc(NO ₃) ₃ , Cr(NO ₃) ₃ , Th(NO ₃) ₄ , UO ₂ (NO ₃) ₂ , ZrO(NO ₃) ₂
Фосфаты	NaH ₂ PO ₄ , KH ₂ PO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , RbH ₂ PO ₄ , CsH ₂ PO ₄ , CsH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , K ₂ HPO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Na ₃ PO ₄ , K ₃ PO ₄
Арсенаты, ванадаты	NaH ₂ AsO ₄ , KH ₂ AsO ₄ , RbH ₂ AsO ₄ , CsH ₂ AsO ₄ , Na ₂ HAsO ₄ , K ₂ HAsO ₄ , Na ₃ AsO ₄ , K ₃ AsO ₄ , NaVO ₃
Карбонаты	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , KHCO ₃ , Rb ₂ CO ₃ , RbHCO ₃ , Cs ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ HCO ₃ , BeCO ₃ , MgHCO ₃
Силикаты, германаты	Na ₂ SiO ₃ , K ₂ SiO ₃ , Na ₂ GeO ₃
Бораты	NaBO ₂ , KBO ₂ , RbBO ₂ , Na ₂ B ₄ O ₇ , K ₂ B ₄ O ₇ , (NH ₄) ₂ B ₄ O ₇
Гидроокисл	LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, NH ₄ OH, Ba(OH) ₂

Хлориды, сульфаты и карбонаты (особенно гидрокарбонаты) наиболее распространенных в земной коре катионогенных 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) <

Рис. 6.1. Зависимость растворимости гипса от концентраций различных электролитов, по [Витвицкий, 1976]

сульфаты < хлориды, увеличение минерализации подземных вод обычно соответствует этому ряду.

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 аниогенные 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 катиогенные элементы (Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr) и элементы-комплексобразователи (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 аниогенных 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-комплексобразователей, таких как уран, торий, редкоземельные элементы, цирконий, титан, ниобий, медь и др. Будучи элементами-гидролизатами они, вне явления комплексобразования, в околонейтральных и щелочных средах образуют труднорастворимые гидроксиды и осаждаются в твердую фазу (рис. 6.2). Комплексобразование сдвигает диапазон их накопления в водной фазе в сторону щелочных сред. Больше того, в таких средах эти элементы способны накапливаться до высоких концентраций. В щелочных карбонатно-натриевых и карбонатно-фторидно-

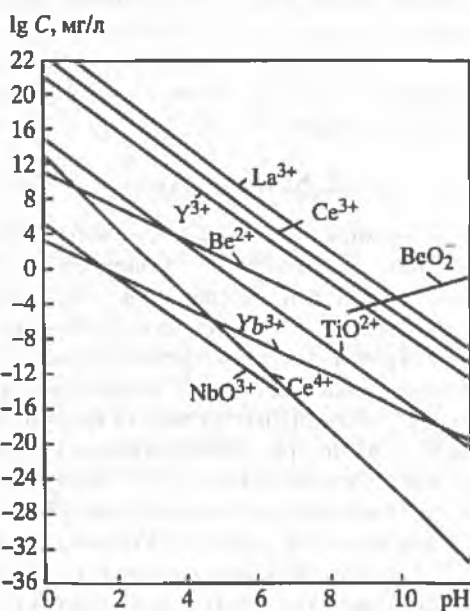
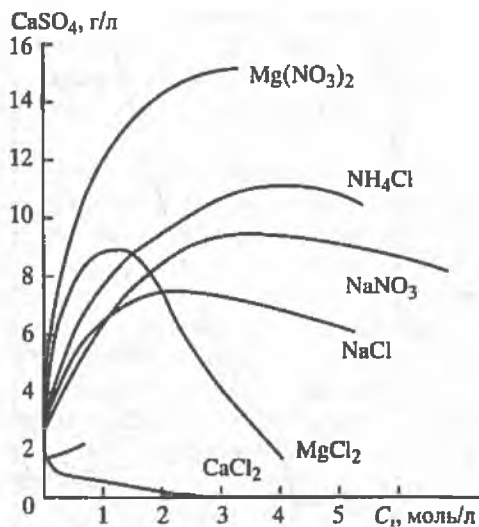


Рис. 6.2. Изменение рассчитанных (без учета комплексобразования) концентраций элементов-гидролизатов в маломинерализованных водах в зависимости от их pH

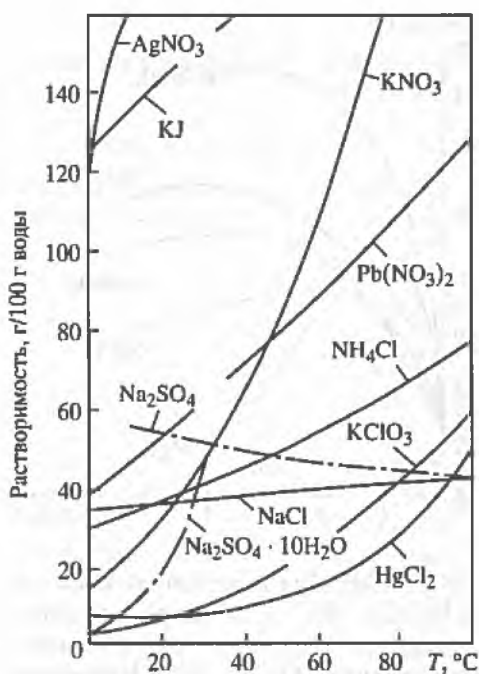


Рис. 6.3. Изменение растворимости различных соединений в зависимости от температуры, по [Macioszyk, 1987]

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).

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. $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 (\text{тв}) + \text{SO}_4^{2-}$.

Можно считать доказанным наличие двух основных типов диаграмм растворимости индивидуальных веществ [Равич, 1974]: I тип, когда концентрация насыщенного водного раствора, равновесного с твердой фазой непрерывно возрастает с увеличением температуры (галогениды, силикаты и др.); II тип, когда концентрация насыщенного раствора может вначале возрасти, затем уменьшется (кварц) или монотонно уменьшается (карбонаты, сульфаты и др.) с ростом температуры. Давление обычно приводит к увеличению растворимости, но не для всех веществ и не при всех T, P параметрах (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 соответствует их стехиометрическому соотношению в растворяемом веществе (минерале). Такое соответствие наблюдается при простой диссоциации вещества в раствореныоны (примеры такого растворения $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 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 внешне-диффузионный кинетический механизм растворения.

Основной закон кинетики их растворения, установленный А.Н. Щукаревым, формулируется следующим образом: удельный поток вещества с единицы пло-

щадн 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 в данный момент времени.

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 в том, что увеличение скорости движения подземных вод приводит к увеличению коэффициента конвективной диффузии 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 ω от скорости движения раствора v обычно имеет вид $\omega = av^n$, где a и n – эмпирические коэффициенты; показатель степени n обычно менее единицы.

Так, Е.В. Добровольский (1983) 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. Другим условием, ускоряющим процесс растворения, является увеличение температуры, поскольку ее рост означает увеличение значения концентрации насыщения (C_n), определяемой растворимостью вещества, а также увеличение коэффициента скорости растворения ω .

Термин *инконгруэнтное растворение* означает несоответствие состава раствора составу растворяющейся твердой фазы. Имеется несколько возможных причин этого. Например, образование газовой фазы, удаляющейся из раствора $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{газ})$; образование труднорастворимой твердой фазы на поверхности растворяющегося вещества. Реакции образования такой твердой фазы могут быть разнообразными, начиная от элементарных простейших типа $\text{CaSO}_4(\text{ангидрит}) + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3(\text{кальцит}) + \text{SO}_4^{2-}$, до сложных реакций, сопровождающих растворение силикатов и алюмосиликатов $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{полевошпат}) + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{ОН})_4(\text{каолинит}) + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$; процесс инконгруэнтного растворения может сопровождаться одновременным образованием и твердой и газовой фаз $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{газ})$.

В случае если инконгруэнтное растворение сопровождается образованием газовой фазы, то открытость системы и движение в ней подземных вод гарантируют протекание процесса растворения до полного растворения исходного CaCO_3 .

Если же при инконгруэнтном растворении образуется новая твердая фаза, 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 минерализации и pH подземных вод каолинит, образующийся по многим алюмосиликатам, преобразуется в гиббсит $0,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{ОН})_4(\text{каолинит}) + 2,5\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{ОН})_3(\text{гиббсит}) + \text{H}_4\text{SiO}_4$ и далее

$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$. Вследствие таких реакций, удаляющих вторичные продукты, скорость растворения снова увеличится.

Большая сложность инконгруэнтного растворения определяет и значительную сложность интерпретации механизма кинетики растворения. С уменьшением растворимости минералов все большее значение в кинетике их растворения приобретают поверхностные химические реакции 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 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 (доступного для извлечения компонента) поверхность должна перемещаться в глубь пор твердой фазы. В кинетике процесса это приводит к возрастанию 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 увеличивает скорость внутренней диффузии выщелачиваемого компонента.

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 внешне-диффузионной области, что характерно для конгруэнтного растворения, то коэффициент скорости растворения ω по своему физическому смыслу тождествен коэффициенту массоотдачи β , который зависит 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 тождествен коэффициенту массопередачи ρ , который в значительной степени зависит от соотношений между поверхностями контактирующих и взаимодействующих твердой и водной фаз (см. гл. 5).

Экспериментальные исследования кинетики растворения твердых веществ показали, что для инконгруэнтно растворяющихся минералов характерны две стадии конгруэнтная и инконгруэнтная [Алексеев, 2005]. В начале конгруэнтной стадии происходит образование выщелоченного слоя, толщина и состав которого зависят от pH и состава водного раствора. По достижении выщелоченным слоем постоянной толщины наступает стационарное растворение с постоянной скоростью, которую принимают за скорость растворения минерала. Инконгруэнтная стадия наступает после достижения раствором насыщения относительно вторичных минералов, которые осаждаются из водной фазы.

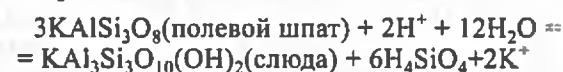
Для минералов характерна V-образная форма кривой $\lg r$ (скорость растворения) как функции pH, наклон ветвей которой определяется комплексобразованием катионогенных элементов растворяющейся твердой фазы с H^+ , OH^- , лигандами или катионами водного раствора (см. раздел 2.4.3).

6.1.3. Особенности процессов растворения при формировании химического состава подземных вод

Сложность природных процессов растворения определяется свойствами растворяющихся минералов и составом растворяющих эти минералы подземных вод. Для нас важнейшее значение имеет многокомпонентность химического состава подземных вод, которая влияет на их растворяющую способность.

Процессы гидролитического растворения силикатов и алюмосиликатов. Среди продуктов диссоциации H_2O решающее значение имеет ион H^+ . В связи с этим выделяется серия процессов, вызываемых увеличением концентраций иона H^+ в подземных водах и называемая H^+ -процессами. Растворению силикатов и алюмосиликатов посвящены работы Р. Гаррелса (1968), И. Тарди (1968), Т. Пачеса (1973, 1974), С.Л. Шварцева (1991–1998), Д. Дривера и др. (1985), 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.

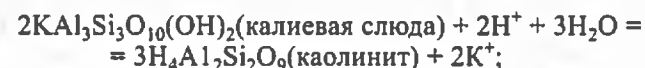
Запишем уравнения реакций преобразования калиевых алюмосиликатов [Гаррелс, Крайст, 1968]:



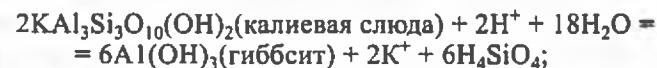
$$K_{6.1} = \frac{[K^+][H_4SiO_4]^3}{[H^+]} = 10^{-7.1}; \lg K_{6.1} = -7.1 = \lg \frac{[K^+]}{[H^+]} + 3 \lg [H_4SiO_4]; \quad (6.1)$$



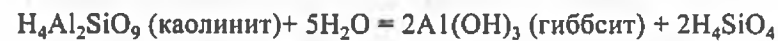
$$K_{6.2} = \frac{[K^+][H_4SiO_4]^3}{[H^+]} = 10^{-3.3}; \lg K_{6.2} = -3.3 = \lg \frac{[K^+]}{[H^+]} + 2 \lg [H_4SiO_4]; \quad (6.2)$$



$$K_{6.3} = \frac{[K^+]}{[H^+]} = 10^{+4.5}; \lg K_{6.3} = +4.5 = \lg \frac{[K^+]}{[H^+]}; \quad (6.3)$$



$$K_{6.4} = \frac{[K^+][H_4SiO_4]^3}{[H^+]} = 10^{-11.6}; \lg K_{6.4} = -11.6 = \lg \frac{[K^+]}{[H^+]} + 3 \lg [H_4SiO_4]; \quad (6.4)$$



$$K_{6.5} = [H_4SiO_4]; \lg K_{6.5} = -5.4 = \lg [H_4SiO_4]. \quad (6.5)$$

Нетрудно заметить, что во всех этих реакциях участвуют только три переменные величины $[K^+]$, $[H^+]$, $[H_4SiO_4]$. Если константы равновесия реакций известны, то на диаграмме устойчивости силикатов в координатах $\lg \frac{[K^+]}{[H^+]} - \lg [H_4SiO_4]$

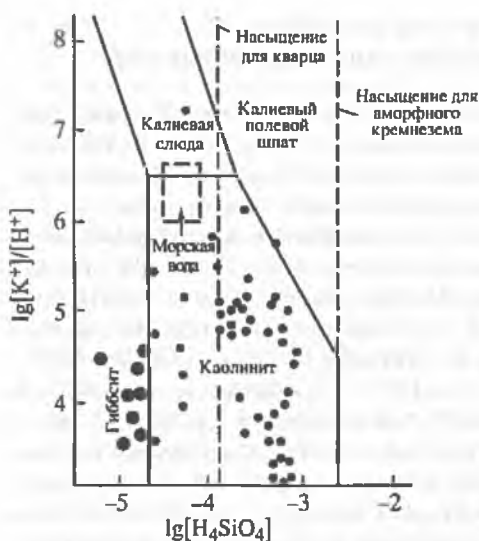


Рис. 6.4. Диаграмма устойчивости некоторых минералов в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $25^\circ C$ и давлении $0,1$ МПа с нанесенными на нее данными по подземным водам, по [Гаррелс, Крайст, 1968] с дополнениями

нетрудно провести линии равновесий между этими силикатами при различных значениях $[K^+]/[H^+]$ и $[H_4SiO_4]$. Пример такой диаграммы показан на рис. 6.4. Аналогично, зная преобразования кальциевых и магниевых силикатов, строятся [Шварцев, 2005] диаграммы в координатах $[Ca^{2+}]/[H^+]^2 - [H_4SiO_4]$; $[Mg^{2+}]/[H^+]^2 - [H_4SiO_4]$.

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 (1969), С.Л. Шварцевым (1991-1998) и др., показал следующие важные для познания процесса растворения положения.

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. Околонеутральные 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 pH подземных вод и концентраций в них H_4SiO_4 подземные воды становятся равновесными с гиббситом и они способны растворять каолинит с образованием гиббсита $H_4Al_2Si_2O_9(\text{каолинит}) + 5H_2O = 2Al(OH)_3(\text{гиббсит}) + 2H_4SiO_4$.

Граница между условиями образования каолинита и гиббсита обозначает концентрация $[H_4SiO_4]$ порядка $10^{-5,4}$. И, наоборот, увеличение pH подземных вод и концентраций в них $[H_4SiO_4]$ 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 большую неравновесность они имеют по отношению к этим силикатам, тем большим 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 pH на растворение полевого шпата приведен на рис. 6.5.

Рис. 6.5. Изменение концентрации кремнезема в растворе во времени в опытах по растворению полевого шпата, когда его содержание составляло 5%, по [Дривер, 1985]
1 - рН 4; 2 - рН 6

Процессы растворения с участием углекислоты CO_2 . Растворенная углекислота - важнейший компонент подземных вод, определяющий их способность воздействовать на первичные минералы и породы, особенно минералы и породы карбонатного состава. Растворение таких минералов (и пород) происходит по обобщенной схеме: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$.

В условиях равновесия в растворе определенных концентраций HCO_3^- присутствует определенное количество свободной углекислоты $\text{CO}_2(\text{aq})$. Если содержание свободной углекислоты в воде больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ произойдет растворение карбоната, т.е. реакция пойдет слева направо. Процесс растворения будет продолжаться до наступления равновесия. 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, эта углекислота способна переводить в раствор карбонат кальция. Существуют различные качественные и количественные расчетные методы установления количества агрессивной углекислоты в подземных водах. В табл. 6.2 приведены расчетные данные для определения равновесных концентраций $\text{CO}_2(\text{aq})$ для вод с различными содержаниями HCO_3^- ,

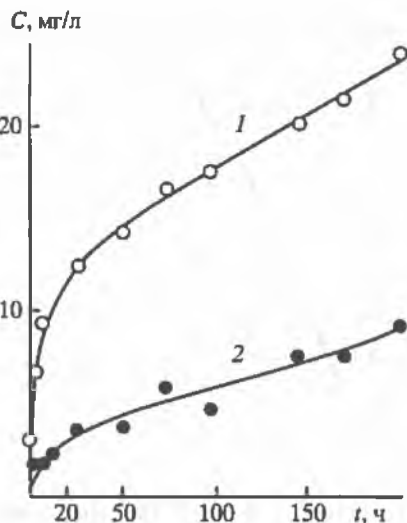


Таблица 6.2

Количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии со свободной CO_2 [Соколов, 1974]

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

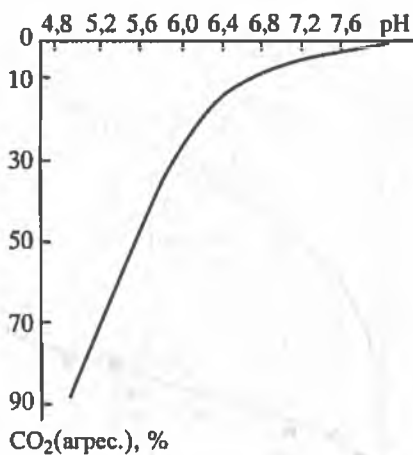


Рис. 6.6. Зависимость содержания агрессивной CO_2 в подземных водах от их pH (данные рассчитаны для подземных вод Приморского края, Кавказа, Средней Азии)

позволяющие устанавливать присутствие агрессивной уголекислоты в подземных водах.

Приведем пример использования этой таблицы: в воде определено HCO_3^- 244 мг/л и $\text{CO}_2(\text{aq})$ 40 мг/л. Из данных, приведенных в таблице, следует, что 40 мг/л $\text{CO}_2(\text{aq})$ 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 (1974), Ф.Ф. Лаптева (1955), Р. Гаррельса и др (1968).

Максимальной способностью растворять карбонаты обладают маломинерализованные подземные воды гумидной зоны. При малых содержаниях HCO_3^- (первые десятки миллиграммов на литр) эти воды, вследствие биохимических процессов разложения органических веществ, имеют весьма высокие (100 мг/л и более) концентрации $\text{CO}_2(\text{aq})$. Поэтому в грунтовых водах гумидной зоны агрессивная $\text{CO}_2(\text{св}) \gg$ равновесной $\text{CO}_2(\text{aq})$

В общей сумме растворенной в грунтовых водах гумидной зоны CO_2 агрессивная уголекислота при pH < 6,5 составляет до 50% и более. При этом ее доля растет с уменьшением pH грунтовых вод (рис. 6.6). В этих подземных водах произведение $a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ всегда много меньше P_{CaCO_3} и это означает высокий дефицит их насыщения по отношению к этому соединению. 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 pH более 7,5 (рис. 6.7).

Эти свойства подземных вод связаны друг с другом, поскольку между концентрациями $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- в подземных водах и их pH существует прямо пропорциональная зависимость (рис. 6.8), определяемая реакцией $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3^0$ и соотношением $K = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3^0]$.

Рост концентраций HCO_3^- в подземных водах с переходом от гумидной зоны к аридной определяет смену их способности растворять или осаждают это соединение. Концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в водах аридной зоны значительны (более 500 мг/л), а концентрации $\text{CO}_2(\text{aq})$ минимальны (первые единицы—20 мг/л). Результат этого — насыщение и пересыщение щелочных (pH > 7) грунтовых вод аридной зоны карбонатом кальция; при этом степень пересыщения увеличивается с ростом pH. В итоге происходит не растворение, а, наоборот, образование карбоната кальция подземными водами.

Все изложенное относилось к грунтовым водам, формирующимся в условиях биохимического источника уголекислоты. Если имеется более мощный источник CO_2 (например, эндогенные и термометаморфические процессы), то концентрации $\text{CO}_2(\text{св})$ в подземных водах оказываются гораздо большими и это определяет возможность нахождения более высоких равновесных с ней содержаний HCO_3^- в

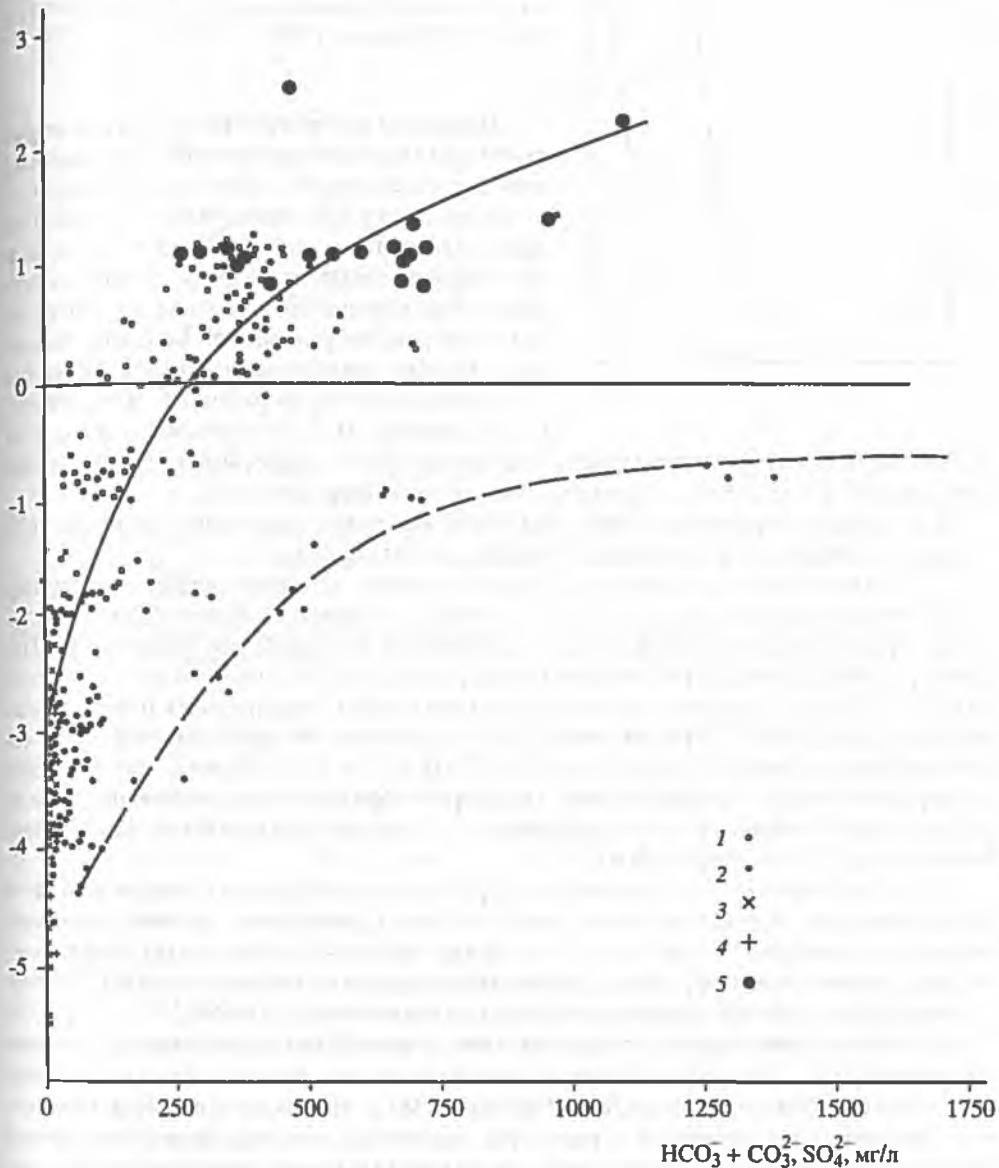
$R_{CaCO_3}, R_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ 

Рис. 6.7. Степень насыщения подземных вод и атмосферных осадков по отношению $CaCO_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

1 - $CaCO_3$; 2 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 3 - дожди по $CaCO_3$; 4 - дожди $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 5 - подземные воды с $pH > 10$

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.

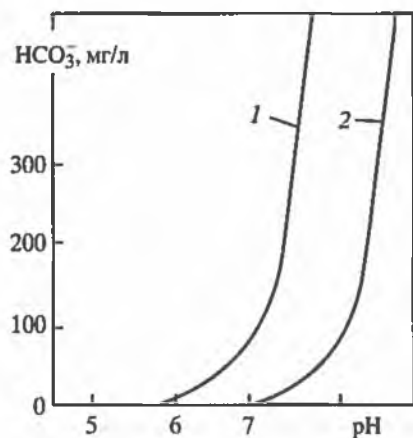


Рис. 6.8. Соотношение между содержанием HCO_3^- и величиной pH раствора при P_{CO_2} , равном 10^3 (1) и 10^2 (2), по [Шварцев, 1978]

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 Г. Хельгесона, 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, РЗЭ 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 соединения 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 также увеличивается растворимость многих соединений 8- и 18-электронных элементов в подземных водах, содержащих высокие концентрации органических кислот гумусового ряда (фульво- и гуминовых). Например, 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, 1981), 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 $m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaOH}^+}$ и др. При растворении твердой фазы CaCO_3 в чистой воде выражение для концентраций кальция в растворе будет иметь вид:

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaOH}^+} \dots \quad (6.6)$$

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^-

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{CaCl}^+} + m_{\text{CaCl}_2^0} \dots \quad (6.7)$$

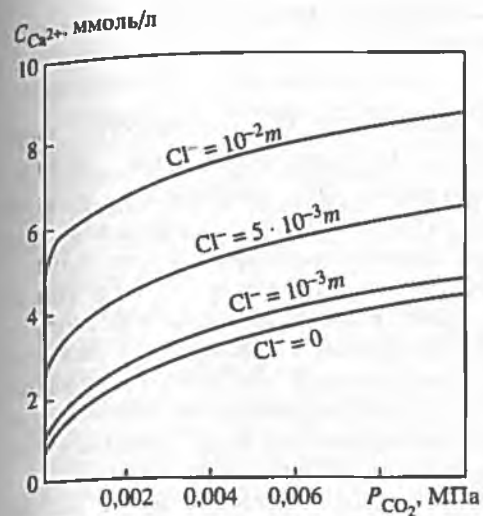


Рис. 6.9. Зависимость концентрации кальция в водном растворе, равновесном с кальцитом, от величины P_{CO_2} и концентрации Cl^- в системе $\text{CaCO}_3\text{--CaCl}_2\text{--CO}_2$ при 25°C и давлении $0,1$ МПа, по [Дривер, 1985]



Рис. 6.10. Активности растворенных форм алюминия в равновесии с гидроксидом $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 25°C . Жирная линия соответствует сумме активностей отдельных форм, по [Дривер, 1985]

3. Комплексообразование между растворенными частицами происходит значительно быстрее, чем процесс растворения твердого вещества (быстрые реакции) и поэтому способствует отводу продуктов растворения с поверхности твердой фазы. При этом, чем больше концентрация лиганда и чем прочнее образующееся комплексное соединение, тем активнее процесс растворения. Например, растворимость карбоната кальция в хлоридных рассолах с ростом концентраций Cl^- при прочих равных условиях увеличивается (рис. 6.9).

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 алюминия, бериллия и многих других 8-электронных элементов располагаются в следующий ряд: $\text{ФК} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$.

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^- . В целом, 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 околонеутральных водах образуют трудно растворимые гидроксиды, но при дальнейшем увеличении их pH формируют устойчивые комплексные соединения типа $\text{Me}^{m+}(\text{OH})_n^{m-n}$. Это определяет возможность увеличения их концентрации в щелочных средах. Покажем это на примере поведения алюминия в системе $\text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ при изменении pH раствора. При увеличении pH раствора

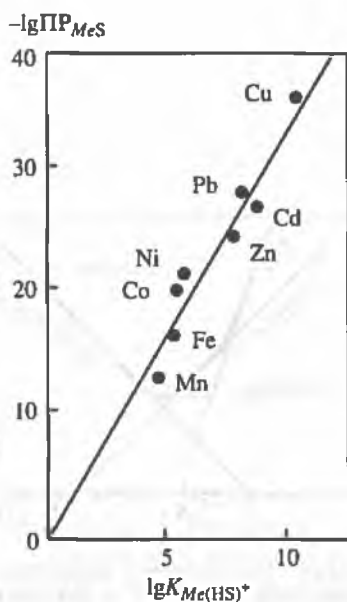


Рис. 6.11. Соотношение между $-\lg PP_{MeS}$ и $\lg K_{Me(HS)^+}$, по [Крайнов и др., 1988]

до околонейтральных сред 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.

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: $PP_{Fe(OH)_3}$ $1,6 \cdot 10^{-39}$, и $PP_{Fe(OH)_2}$ $7,9 \cdot 10^{-16}$, $PP_{Mn(OH)_3}$ $1 \cdot 10^{-36}$ и т.д.

Поэтому процесс восстановления например, $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$, 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 соеди-

нением $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а хорошо растворимым соединением $\text{Fe}(\text{OH})_2$. 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+} ($\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$) приводит к формированию его более растворимых соединений: $\text{PR}_{\text{UO}_2(\text{OH})_4} = 10^{-51}$; $\text{PR}_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} = 1,3 \cdot 10^{-22}$.

2. Явление различной растворимости веществ, образуемых разновалентными формами анионов, особенно характерно для серы, селена и других переменновалентных элементов.

Сульфаты 18-электронных халькофильных элементов намного 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 концентрации этих элементов определяются не плохорастворимыми 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 высокие концентрации железа, цинка, меди, свинца, кадмия, кобальта, никеля и других халькофильных элементов.

3. Разные валентные формы переменновалентных элементов имеют различную способность к комплексообразованию. Так, ион Fe^{3+} более способен к комплексообразованию, чем ион 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 Eh от +50 до -150 мВ) приводит к образованию более растворимых соединений. Широко известны карбонатные комплексы уранила типа $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 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 $\text{PR}_{\text{U}(\text{OH})_4}$ имеет величину порядка 10^{-52} .

6.2. Кристаллизация

Кристаллизация – это процесс выделения твердой фазы из насыщенных растворов, расплавов, паров. Твердая фаза выделяется из раствора, если химический потенциал образующих ее компонентов меньше химического потенциала этих компонентов 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 – испарительное концентрирование поверхностных и подземных вод, изменение температуры и давления в очагах разгрузки подземных вод, изменение их окислительно-восстановительных состояний, смешение 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, например, $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{F}(\text{OH})_3^0$ и далее фазовый переход $\text{Fe}(\text{OH})_3^0_{\text{р-р}} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0_{\text{(тв)}}$. 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 сведен в специальные таблицы. При внешнедиффузионном механизме кристаллизации на скорость кристаллизации влияют два основных фактора. С одной стороны, это величина пересыщения раствора кристаллизующимся веществом ($\Delta C = C_{\text{перес}} - C_{\text{нас}}$), 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:

$$W = kC_1C_2 \dots C_i^{n_i}$$

где C_i – концентрации (или активности) веществ; k – константа скорости реакции, зависящая от температуры, давления, природы реагирующих веществ; n_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

Таблица 6.3.

Произведения растворимости природных соединений
(см. также табл. 2.9 и справочник [Кумок и др., 1983])

Реакция	$-\lg \text{ПР}^\circ$	Реакция	$-\lg \text{ПР}^\circ$
$\text{CuO}(\text{куприт}) = \text{CuO}(\text{aq})$	7,16	$\text{BaSO}_4(\text{барит}) = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	9,97
$\text{SiO}_2(\text{кварц}) = \text{SiO}_2(\text{aq})$	4,00	$\text{PbSO}_4(\text{англезит}) = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	7,82
$\text{UO}_2(\text{уранинит}) = \text{UO}_2(\text{aq})$	9,39	$\text{SrSO}_4(\text{целестин}) = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	5,47
$\text{UO}_2(\text{уранинит}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{U}^{4+} + 4\text{OH}^-$	51,4		
$\text{BaCO}_3(\text{витерит}) = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	7,61	$\text{CuS}(\text{ковелин}) = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	34,66
$\text{PbCO}_3(\text{церуссит}) = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	12,96	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{халькозин}) = 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	46,53
$\text{SrCO}_3(\text{стронцианит}) = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	10,64	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{аргентит}) = 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	48,06
$\text{ZnCO}_3(\text{смитсонит}) = \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9,86	$\text{CaMoO}_4(\text{повеллит}) = \text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	8,49
		$\text{CaWO}_4(\text{шеселит}) = \text{Ca}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	11,70

(ПР). Значения ПР различных соединений приведены в табл. 6.3. На основании ПР труднорастворимых соединений в геохимии подземных вод обычно устанавливают те равновесные концентрации ионов, которые могут присутствовать в воде при различных концентрациях других ионов, входящих в произведение растворимости, строят диаграммы устойчивости в системе $\text{Me}^{n+} - \text{A}^{m-}$, а также устанавливают степень пересыщения природных вод какими-либо соединениями. Предполагается, что ситуация, когда $a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{A}^{m-}} > \text{ПР}_{\text{MeA}}$, 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, $\text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Be}(\text{OH})_2(\text{тв})$; $\text{Be}^{2+} + 2\text{F}^- = \text{BeF}_2^0(\text{р-р})$, то всегда происходит реакция $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{тв}) + 2\text{F}^- = \text{BeF}_2^0(\text{р-р}) + 2\text{OH}^-$, 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 $\text{Me}(\text{OH})_n$ 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, $\text{Fe}(\text{III})$ не образует твердой фазы гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поскольку вся его суммарная концентрация связана в устойчивые комплексные соединения $\text{Fe}(\text{ФК})_n^{3-2n}$. Между тем, если не учесть этого факта, при расчете произведения аналитических концентраций $\text{Fe}(\text{III})$ и OH^- можно получить вывод о мнимом и весьма значительном пересыщении этих болотных грунтовых вод по $\text{Fe}(\text{OH})_{3,\text{тв}}$.

2. Если кинетика процесса кристаллизации определяется скоростью химических реакций и мы имеем достижение ПР 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 $\text{Ca}(\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, то возможность образования из нее кальцита гораздо большая, чем доломита. Причина в том, что вероятность образования зародышей кальцита путем столкновения двух частиц выше, чем доломита путем столкновения четырех частиц. Таким образом, образование флюорита из пересыщенных по флюориту и фторапатиту маломинерализованных подземных вод, более вероятно, чем образование фторапатита.

В районах сульфидных месторождений гипергенных минералов меди образование малахита $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ и азурита $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 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 CuOH^+ , CuCO_3^0 и других комплексов. Поэтому названные гипергенные минералы образуются в результате реакции с участием этих комплексов форм: $\text{CuCO}_3^0 + \text{CuOH}^+ + \text{OH}^- = \text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{тв})$ 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 пересыщению, достаточно много, но мы рассмотрим только главные из них.

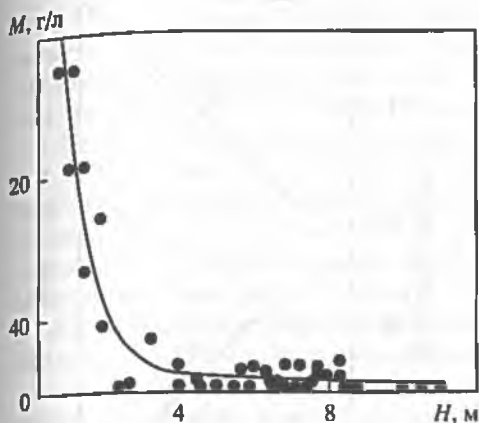


Рис. 6.12. Зависимость между глубиной залегания и минерализацией грунтовых вод Каспийской низменности, по [Ковда, 1946]

Рис. 6.13. Зависимость между составом и минерализацией грунтовых вод Голодной степи; HCO_3^- в десятикратном масштабе, по [Ковда, 1946]

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 .

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. Использувавший этот принцип Дж. Дривер (1985), 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 более 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

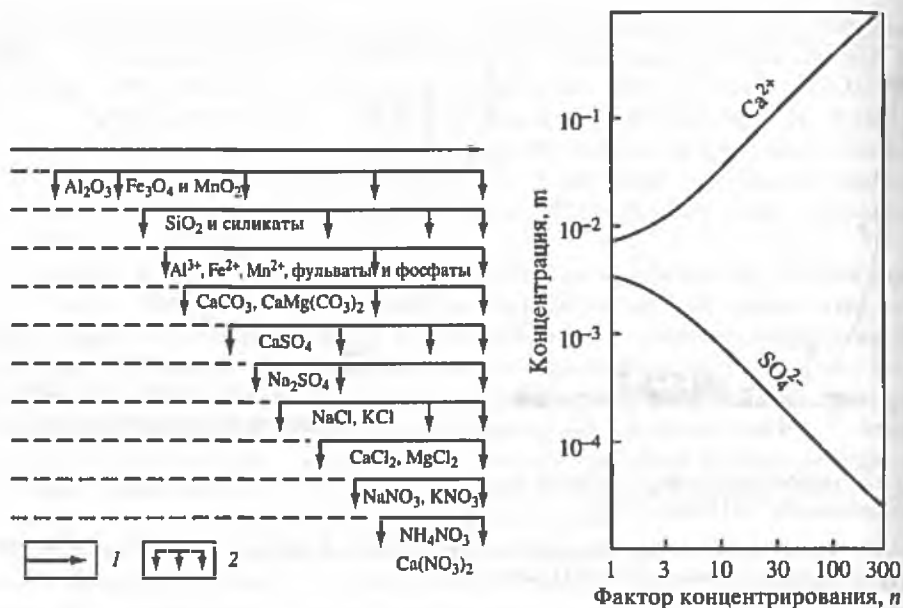


Рис. 6.14. Схема последовательного выделения соединений из почвенно-грунтовых вод при их испарении, по [Ковда, 1946]

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 $m_{\text{Ca}^{2+}} > m_{\text{SO}_4^{2-}}$; поправки на активность игнорировались, по [Дривер, 1985]

подземных вод при их испарении. Первый вид имеет последовательность CaCO_3 – CaSO_4 – NaCl . Этот вид формируется, когда после осаждения CaCO_3 в воде молярная аналитическая концентрация кальция будет больше аналитической молярной карбонатной щелочности, 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 (1946), А.И. Перельманом (1965) 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 CaCO_3 – Na_2CO_3 – NaCl . Происходит содовое засоление почв и коры выветрива-

ния. 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 соединения, 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: иньонит $\text{CaB}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$. 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 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 боратов. Такие отложения известны в Италии, Турции, Тибете, Андах и 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 парциальном 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 $\text{CO}_2(\text{св})$. В результате концентрация CO_2 оказы-

вается меньшей, чем это необходимо для равновесия с тем содержанием HCO_3^- , которое имеется в углекислой воде (см. раздел 6.1.2).

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 земной 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 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и последующий гидролиз $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$, происходящие при выходе подземных вод с низкими значениями Eh на поверхность, приводят к быстрому пересыщению таких вод по $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$ и к образованию в зонах выходов этих вод гидроксидов железа. Аналогичный процесс осаждения гидроксидов железа происходит в азрированных прифилтровых зонах скважин и других коммунальных механизмах.

Большое значение имеют процессы восстановления. Так, восстановление урана с 6+ до 4+ состояния $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к осаждению его гидроксида ($\text{ПР}_{\text{U}(\text{OH})_4} 10^{-52}$) с последующим преобразованием ее в диоксид урана UO_2 . Такой процесс восстановления является причиной формирования так называемых гидрогенных месторождений урана, образующихся в результате деятельности подземных вод.

Мы рассмотрели только наиболее выраженные природные ситуации образования пересыщенных растворов. В реальности причины образования таких пересыщенных растворов более многообразны. 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 иметь место и более сложные сочетания процессов. Так, биохимическое восстановление $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ в подземных водах и последующее смешение таких сульфидных вод с рассолами, содержащими высокие концентрации Zn, Pb и других халькофильных элементов, приводят к образованию растворов, пересыщенных по ZnS, PbS и других 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, существует область метастабильных состояний. *Метастабильное состояние* – это состояние раствора, не являющееся термодинамически устойчивым (например, пересыщенный раствор), но способное длительно сохраняться во времени. Иными словами, это область устойчивых пересыщений подземных вод.

Рис. 6.16. Диаграмма состояний раствора
I-III - области лабильного, метастабильного и стабильного состояния соответственно

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 pH более 7 многие подземные воды уже оказываются пересыщенными по карбонату кальция. Степень пересыщения характеризуется коэффициентом пересыщения r равен отношению "концентрация вещества в растворе / растворимость при данной температуре, давлении".

Аналогично при оценке степени пересыщения подземных вод по трудно-растворимым соединениям используют отношение произведения активностей соответствующих свободных ионов в растворе к величине термодинамического произведения растворимости соединения. Например, для кальцита коэффициент пересыщения $r = (a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}) / ПП_{CaCO_3}$. Коэффициент пересыщения подземных вод по отдельным соединениям может достигать n-100. Степень пересыщения зависит от свойств данного вещества и особенностей химического состава подземных вод.

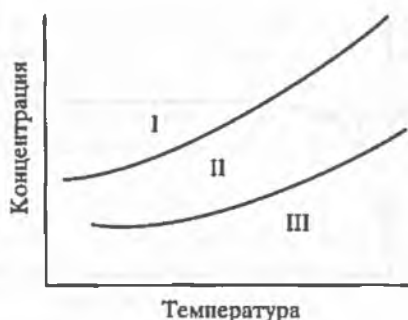
Чем больше энергия гидратации компонентов, тем труднее частицы объединяются в зародыши и тем больше вероятность образования ими пересыщенных растворов. Поэтому соли, образующие кристаллогидраты (кристаллы, включающие молекулы воды), способнее к образованию пересыщенных растворов. Весьма значительным 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. Пересыщенные растворы образуют и многие малорастворимые соединения ($BaSO_4$, $PbSO_4$).

6.3. Сорбция и ионный обмен

Сорбцией называют процесс избирательного поглощения газов и растворенных веществ твердой фазой. 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. (ван-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.



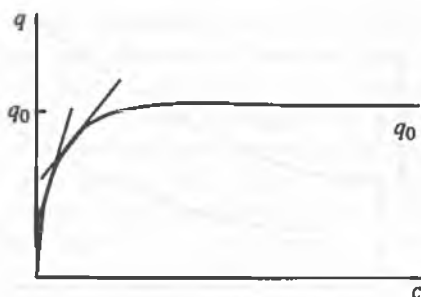


Рис. 6.17. Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра
 C – концентрация сорбируемого компонента в водном растворе, моль/л; q – концентрация сорбируемого компонента в составе сорбента, моль/кг; q_0 – сорбционная емкость; тангенс углов наклона касательных – константы сорбции (K_d), л/кг

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.

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 данном рН и 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.

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 кинетическом смысле процесс, который может с поверхности распространяться на весь объем сорбента. Химическая сорбция искажает механизм протекания сорбционных процессов, добавляя элементы процесса растворения-кристаллизации.

В зависимости от форм сорбируемого вещества различают *молекулярную сорбцию*, когда сорбируются молекулы неэлектролита, и *ионную*, когда сорбируются отдельные ионы электролитов. 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 процесс сорбции заряженных частиц (*ионный обмен*). Ионный обмен в гидрогеохимических системах происходит в результате того, что благодаря сорбции 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. 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 противоположно различают *катиониты*, (положительный заряд и катионный обмен) и *аниониты* (отрицательный заряд и анионный обмен). Примером катионного обмена может быть реакция $2\text{Na}_{\text{ТВ}}^+ + \text{Ca}_{\text{Р-Р}}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}_{\text{ТВ}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{Р-Р}}^+$, а примером анионного обмена – реакция $2\text{Cl}_{\text{ТВ}}^- + \text{SO}_4^{2-}_{\text{(Р-Р)}} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}_{\text{(ТВ)}} + 2\text{Cl}_{\text{Р-Р}}^-$.

Кинетика ионного обмена определяется диффузионными процессами, при этом в гидрогеохимических системах более значимы ионообменные процессы, протекающие по внешнедиффузионному механизму. Это означает, что скорость ионообменных процессов в гидрогеохимических системах находится в прямой зависимости от скорости движения подземных вод. Важно, что ионный обмен в гидрогеохимических системах протекает с высокими скоростями, поэтому при анализе гидрогеохимических явлений его можно считать равновесным процессом.

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 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, двухвалентные – $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, одновалентные отрицательные – $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$. В связи с этим, чем больше заряд иона, тем лучше он сорбируется, т.е. $\text{Me}^{3+} > \text{Me}^{2+} > \text{Me}^+$.

Если адсорбция происходит из подземных вод очень малой минерализации, используют изотерму Генри $A(\text{сорб}) = K_d \times A(\text{aq})$, где $A(\text{сорб})$ – количество адсорбированного химического компонента; $A(\text{aq})$ сорбируемого компонента в водном растворе; K_d – коэффициент Генри или константа адсорбции

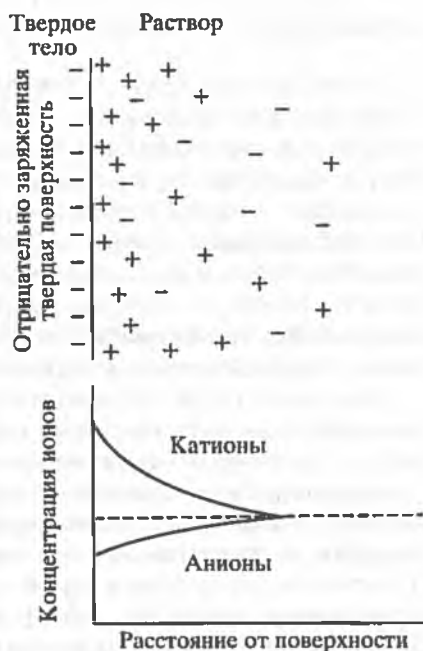


Рис. 6.18. Упрощенная схема двойного электронного слоя, в котором избыточный отрицательный заряд на поверхности твердого тела компенсируется избыточной концентрацией катионов в растворе вблизи поверхности раздела твердое тело–раствор, по [Дривер, 1985]

(см. ниже). В таком выражении изотерма адсорбции Генри представляет касательную прямую, наклон которой зависит от значений константы адсорбции.

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* – 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 раствора. Количество адсорбированного вещества какой-либо породой выражают в граммах на 1 см² поверхности или в граммах на 1 г или 1 см³ адсорбента.

Лабораторными исследованиями сорбции растворенных форм химических элементов на различных природных сорбентах (каолините, монтмориллоните, гидроокиси алюминия, гидроокиси железа (III) и других минералах) установлено, что их сорбция описывается рН-зависимой изотермой с константой сорбции и сорбционной емкостью, зависящей от природы и методики приготовления сорбента. Константа сорбции и сорбционная емкость определяются из экспериментальной зависимости между концентрацией компонента в водном растворе и концентрацией сорбированного компонента при данной величине рН и минерализации раствора.

С этой целью заданное количество сорбента и заданный объем водного раствора исходной концентрации смешиваются и выдерживаются до достижения равновесия при контролируемом рН. Концентрация сорбированного элемента определяется по прибыли или убыли его концентрации в водном растворе. Для контроля баланса масс возможно определение сорбируемого элемента также в сорбенте (до смешения с водным раствором и после достижения равновесия). Коэффициент сорбции K_d (partition coefficient) при данном рН вычисляется из равно-

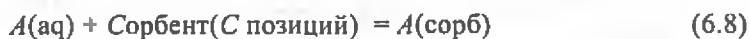
весных экспериментальных данных по уравнению $K_d(\text{л/кг}) = \frac{[A(\text{сорб})] \text{ моль/кг}}{[A(\text{aq})] \text{ моль/л}}$,

где в квадратных скобках равновесная концентрация сорбируемого элемента в водном растворе $A(\text{aq})$ и в сорбенте $A(\text{сорб})$. По экспериментальным точкам $A(\text{сорб})$ для нескольких равновесных концентраций сорбируемого компонента $A(\text{aq})$ можно построить изотерму сорбции и определить и определить сорбционную емкость сорбента (см. рис. 6.17). Величина K_d равна величине касательной к кривой сорбции в точках, соответствующих разным (не стремящимся к нулю) концентрациям $A(\text{aq})$. Такой подход позволяет оценить валовый коэффициент сорбции, без учета сорбции различных форм сорбируемого химического элемента. Если для химического элемента известны поля преобладания различных форм, то коэффициент сорбции можно отнести к преобладающей форме.

Благодаря развитию представлений о формах существования химических элементов в водных растворах и метода компьютерного моделирования минеральных равновесий стало возможным рассматривать сорбционное равновесие между конкретными формами химических элементов в водном растворе и сорбентом. В этом случае целесообразно понятие сорбция химического элемента заменить на понятие сорбция компонента системы сорбент-водный раствор. И сорбцию химического элемента рассматривать как суммарный результат (аддитивный или неаддитивный ?) сорбции разных форм рассматриваемого химического элемента. Такой подход позволяет учесть влияние рН и Eh на сорб-

цию химического элемента и широко применяется для оценки ионного обмена и сорбции заряженных частиц.

Существуют разные модели, описывающие процесс сорбции газов, нейтральных растворенных веществ и электролитов. В модели Ленгмюра рассматривается равновесие между водным раствором сорбируемого компонента и сорбентом, обладающим ограниченным числом (C) позиций, которые может занять сорбируемый компонент A



$$K_{\text{срб}} = K_{\text{сорб}} = \frac{[A(\text{сорб})]}{\{C - [A(\text{сорб})]\} \times [A(aq)]},$$

$$[A(\text{сорб})] = K_{\text{сорб}} \times C \times [A(aq)] - K_{\text{сорб}} \times [A(\text{сорб})] \times [A(aq)],$$

$$[A(\text{сорб})] \times \{1 + K_{\text{сорб}} \times [A(aq)]\} = K_{\text{сорб}} \times C \times [A(aq)],$$

$$[A(\text{сорб})] = \frac{K_{\text{сорб}} \times C \times [A(aq)]}{\{1 + K_{\text{сорб}} \times [A(aq)]\}},$$

$$\frac{[A(\text{сорб})]}{[A(aq)]} = K_d = \frac{K_{\text{сорб}} \times C}{\{1 + K_{\text{сорб}} \times [A(aq)]\}},$$

где $[A(\text{сорб})]$ и $[A(aq)]$ в квадратных скобках активности сорбируемого компонента соответственно в сорбенте и водном растворе, $K_{\text{сорб}}$ - константа равновесия сорбции модели Ленгмюра; C – концентрация сорбционных позиций в сорбенте, сорбционная емкость, предельное содержание сорбируемого компонента в сорбенте. При строго термодинамическом подходе, требующем учета коэффициентов активности $A(\text{сорб})$ и $A(aq)$ в сорбенте и растворе, используются модели твердых и водных растворов.

При малых концентрациях сорбируемого компонента ($K_{\text{сорб}} \times [A(aq)] \ll 1$) тангенс угла наклона касательной к изотерме сорбции Ленгмюра, исходящей из начала координат, равен коэффициенту сорбции $K_d \rightarrow A(\text{сорб})$ (изотерма Генри) и константа сорбции Ленгмюра $K_{\text{сорб}} \rightarrow K_d/C$.

При значительных концентрациях сорбируемого компонента в водном растворе ($1 + K_{\text{сорб}} \times [A(aq)] \gg 1$) концентрация сорбированного компонента приближается к емкости сорбента $[A(\text{сорб})] \rightarrow C$. Увеличение $A(\text{сорб})$ выше теоретически возможной или экспериментально установленной (до $n \times \text{г-экв/кг}$) емкости сорбента C свидетельствует о возможном образовании химического соединения между сорбируемым компонентом и компонентами сорбента (химическая сорбция).

В модели Ленгмюра первая производная $dA(\text{сорб})/dA(aq)$ равна коэффициенту сорбции K_d и уменьшается до нуля при увеличении $A(aq)$; вторая производная $d^2A(\text{сорб})/d^2A(aq)$ равна сорбционной емкости сорбента C .

Уравнение Фрейндлиха $A(\text{сорб}) = p \times A(aq)^q$ опирается на модель многослойной сорбции, хотя чаще рассматривается как эмпирическое, где p и q – подгонные константы, определяемые аппроксимацией экспериментальных данных. Уравнение Фрейндлиха хорошо описывает адсорбцию в средней области концентраций $A(aq)$, но не пригодно для определения емкости сорбента C и коэффициента сорбции K_d сорбируемого компонента при $A(aq) \rightarrow 0$.

Процесс сорбции заряженных частиц выделяют в так называемый ионный обмен, константа равновесия которого имеет вид аналогичный уравнению сорб-

ции и записывается в форме реакции обмена компонента $A1^{z1}(\text{сорб})$, исходно сорбированного на твердой фазе, на компонент $A2^{z2}(\text{aq})$, исходно растворенный в воде.



$$K_{\text{обм}}^{\circ} = \frac{N_{A2(\text{сорб})}^{z1} \times f_{A2(\text{сорб})}^{z1} \times m_{A1(\text{aq})}^{z2} \times \gamma_{A1(\text{aq})}^{z2}}{N_{A1(\text{сорб})}^{z2} \times f_{A1(\text{сорб})}^{z2} \times m_{A2(\text{aq})}^{z1} \times \gamma_{A2(\text{aq})}^{z1}} = K_{\text{обм}} \frac{f_{A2(\text{сорб})}^{z1}}{f_{A1(\text{сорб})}^{z2}}$$

где N – мольная доля, f – коэффициенты активности компонентов $A1$ и $A2$ в сорбционном слое сорбента; m – моляльность, γ – коэффициенты активности компонентов $A1$ и $A2$ в водном растворе; $K_{\text{обм}}^{\circ}$ – термодинамическая и $K_{\text{обм}}$ – экспериментально измеряемая концентрационная константа ионного обмена, учитывающая отклонение компонентов $A1$ и $A2$ от активности в водном растворе, но не учитывающая изменение их активности в твердой фазе сорбента при замене $A1$ на $A2$. Обычно при определении константы ионного обмена принимают модель идеального твердого раствора для компонентов сорбента (f) и модель Дебая-Хюккеля для компонентов водного раствора (γ). Если $N_{A1(\text{сорб})} \rightarrow 1$, $f_{A1(\text{сорб})} \rightarrow 1$, и $Kd = N_{A2(\text{сорб})} C / m_{A2(\text{aq})}$, то

$$K_{\text{обм}} = (Kd \times m_{A2(\text{aq})} / C)^{z1} \times (m_{A1(\text{aq})} \times \gamma_{A1(\text{aq})})^{z2} / \gamma_{A2(\text{aq})}^{z1} = Kd^{z1} \times m_{A2(\text{aq})}^{z1} \times (m_{A1(\text{aq})} \gamma_{A1(\text{aq})})^{z2} / C^{z1} \gamma_{A2(\text{aq})}^{z1}$$

По существу константа ионного обмена отражает конкуренцию между обмениваемыми ионами за позиции на сорбенте. Иными словами, константы Kd для ионов $A1$ и $A2$ различны и это выражается в величине $K_{\text{обм}}$.

Константа Kd используется при геомиграционном моделировании для вычисления так называемого фактора задержки $R_f = (\text{плотность водного раствора} \times \text{пористость породы}) / (\text{плотность породы} \times Kd)$. При вычислении Kd в массу сорбированного компонента включается не только обратимо сорбированное, но и осажденное (в форме твердой фазы) вещество, делая величину Kd некой эффективной характеристикой.

В работе [Bradbury, Baeyens, 2005] показана корреляционная зависимость между константами комплексообразования катионов на поверхности монтмориллонита и константами их гидролиза в водном растворе. Опираясь на эти результаты Гаськова (2009) предложила модель, описывающую ионообменную сорбцию, и оценила константу обмена $\text{Cu}^{2+}(4,9)$ на натрий монтмориллонита.

Обратим внимание на следующие особенности процессов сорбции и ионного обмена. Во-первых, как сорбция, так и ионный обмен термодинамически и кинетически обратимые процессы, их численные характеристики зависят от pH. Поэтому в экспериментальных работах и в справочной литературе обычно указывают величины pH, при которых определена константа сорбции или ионного обмена [Allison J.D., Allison T.L., 2005]. Отсутствие такого указания, по умолчанию, означает $\text{pH} \approx 7$. Часто практические гидрогеологи сорбцией называют процесс осаждения растворенных компонентов на минеральной поверхности и даже определяют константу сорбции по массе осевшего компонента.

Во-вторых, вторичное загрязнение вод при растворении осажденных или сорбированных компонентов различно. Скорость растворения минеральной твердой фазы обычно значительно медленнее, чем скорость десорбции. Равновесная концентрация растворяющихся компонентов минеральной твердой фазы соответствует произведению растворимости (индивидуальное вещество) или константе

распределения (твердый раствор), а равновесная концентрация десорбируемого компонента соответствует константе сорбции, конкретному коэффициенту задержки K_d . Величина последнего широко используется при геомиграционном моделировании, как характеристика, включенная в расчетную схему фильтрации, например, программы GEON [Алексахин, 2007]. Алгоритмы, объединяющие фильтрацию и химические реакции, преодолевают этот недостаток.

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 переисчисленных природных минеральных образований к катионному или анионному обмену определяется значением для них так называемой *изоэлектрической точки*. Это то значение pH, при котором общий заряд поверхности минерала равен нулю. Ниже приведены изоэлектрические точки (pH) некоторых природных веществ (Д.Дривер, 1985):

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 pH соответственно более 3,5 и более 2,5 заряжаются отрицательно и являются катионообменниками. При pH менее указанных значений 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 гидрослюда, иллит.

3. Минералы с минимальной емкостью обмена (менее 15 мг-экв/100 г). Эту группу составляют минералы каолининовой 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 этого 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 каолининовой группы (каолинит,

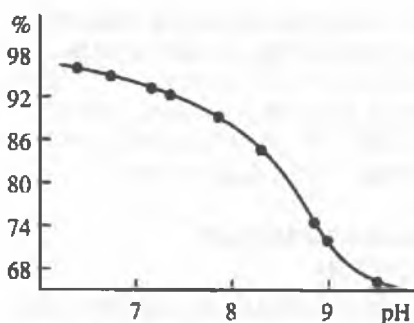


Рис. 6.19. Зависимость полноты сорбции вольфрама с гидроксидом железа (%) от pH раствора, по [Морачевский, Шипунова, 1960]

галлуазит, диккит, накрит) имеют прочно связанную двухпакетную двуслоевую 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 околонейтральных средах). Так, известно, что свежесоздающиеся гидроксиды железа, формирующиеся в зонах окисления сульфидных месторождений, активно сорбируют анионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , VO_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,

Таблица 6.4

Средние величины lg констант ионообменных равновесий ($K_{M_1-M_2}$)
[Соломин, Крайнов, 2004]

Объект	Число точек	$\mu_{\text{ср}}$	K-Na	K-Ca	K-Mg	Na-Ca	Na-Mg	Ca-Mg
Осадки р. Амазонки в равновесии с ее водой, рН 7,0	26	$8,3 \cdot 10^{-4}$	-1,164	-0,141	-0,324	2,187	2,005	-0,182
Полиминеральные глины, рН 7,0	6	0,06				2,42		
Осадки Черного моря в равновесии с поровыми водами, рН 8,1	16	0,37	-1,172	0,536	0,132	2,881	2,477	0,404
Верхняя часть осадков Тихого океана в равновесии с поровыми водами, рН 8,1	6	0,647	-1,131	0,890	0,389	3,152	2,651	-0,502
Красноцветные глины Тихого океана в равновесии с поровыми водами, рН 8,1	7	0,654	-1,207	0,474	-0,043	2,889	2,372	-0,517
Осадки р. Амазонки в равновесии с водой Атлантического океана, рН 8,1	24	0,644	-1,000	0,921	0,650	2,921	2,650	-0,271
Средние величины по трем последним (океаническим) группам данных, рН 8,1	37	0,648	-1,113	0,762	0,332	2,987	2,558	-0,430

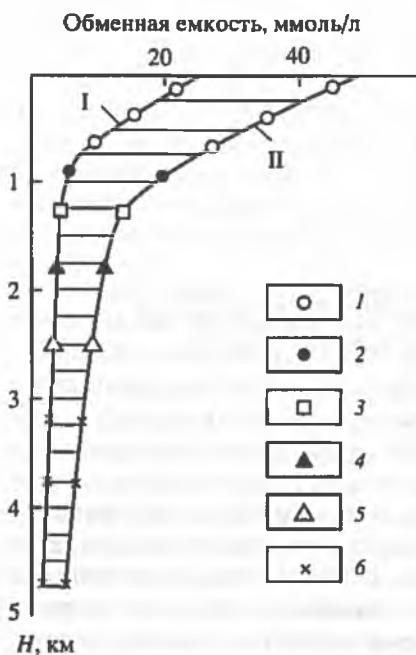
способных к обмену, хотя общая суммарная аналитическая концентрация элемента в подземных водах не изменяется. Понятно, что чем прочнее комплексные соединения какого-либо элемента-комплексобразователя с какими-либо лигандами, тем меньше становится его способность к катионному обмену и тем сильнее происходит 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: $\text{BeF}_2^0 > \text{BeF}_3^- > \text{BeF}_4^{2-}$. 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. Все это означает определенную сложность установления параметров ионного обмена в реальных

гидрогеохимических ситуациях. Основная сложность здесь заключается в трудности установления единых констант ионообменных равновесий для различных природных ситуаций. Эти константы изменяются в зависимости от минерального состава породы, химического состава подземных вод, их pH и пр. В табл. 6.4 приведены константы ионного обмена M_1-M_2 , рассчитанные в [Соломин, Крайнов, 2004] для различных природных ситуаций.

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 корах выветривания с их маломинерализованными водами и минимальна в нижних водоносных горизонтах, содержащих минерализованные подземные воды и рассолы (рис. 6.20). В корах 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 "вода-порода" возникают новые градиенты химического потенциала, вызываемые изменениями химического состава

Рис. 6.20. Изменение обменной емкости песчаников (I) и аргиллитов (II) с глубиной их залегания (Волго-Уральский бассейн, материалы В.Г. Попова)

Породы: 1 - верхнепермские (кора выветривания); 2 - среднекаменноугольные; 3 - нижнекаменноугольные; 4 - девонские; 5 - силурийские; 6 - верхнепротерозойские

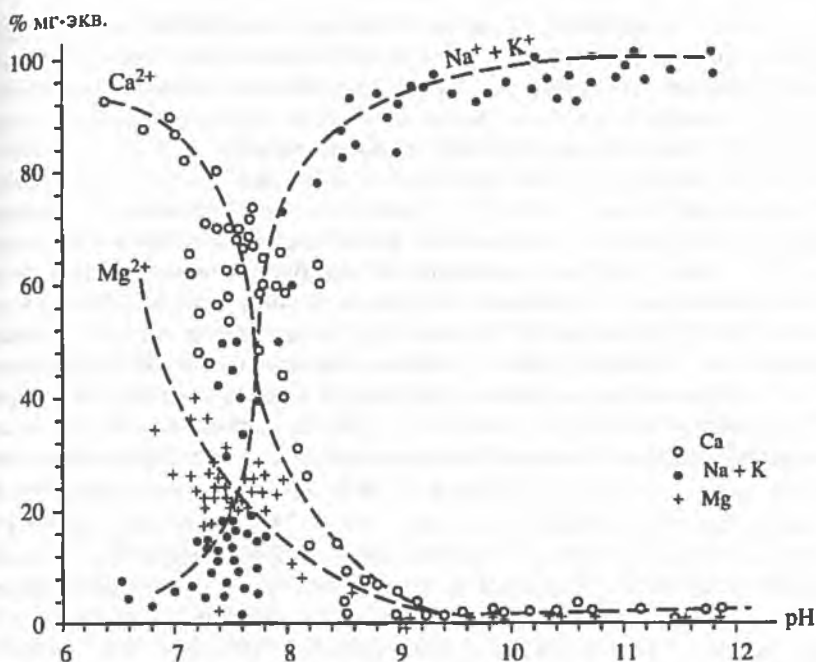


Рис. 6.21. Изменения концентраций Ca, Na + K, Mg (% мг-экв.) в реальных подземных водах в зависимости от их pH

подземных вод или осаждением из них новых минеральных новообразований, являющихся сорбентами.

В верхних горизонтах геохимическая зональность ионообменных процессов может быть весьма велика — это одна из основных причин геохимической трансформации в них $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод в воды HCO_3Na состава, pH диапазон такой активной ионообменной трансформации подземных вод верхних водоносных горизонтов ограничен значениями pH 6–8,5. При больших значениях pH подземные воды уже становятся чисто натриевыми. Соотношения между концентрациями кальция и натрия в подземных водах реальных гидрогеохимических систем аридной зоны в зависимости от pH показано на рис. 6.21.

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 $\text{S}^{6+}(\text{SO}_4^{2-}) \rightarrow \text{S}^2(\text{H}_2\text{S})$ при невысоких температурах (менее 100°C) протекает весьма медленно [Николаева и др., 1982]. Но сульфатредуцирующие бактерии, отбирающие кислород у сульфатов и использующие при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или органические вещества, достаточно

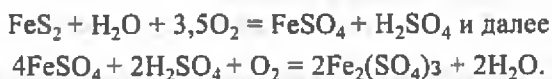
быстро это восстановление производят. В результате образуется сероводород H_2S и продукты его диссоциации HS^- и S^{2-} . Для большей части подземных вод иных путей образования этих веществ, кроме микробиологического, нет. С помощью деятельности микроорганизмов также интенсифицируются процессы окисления сульфидных руд, нитрификации, денитрификации и др.

Ввод в действие различных потенциалзадающих 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 фактором, ускоряющим действие потенциалзадающих систем. Так, деятельность железоокисляющих бактерий в кислых подземных водах вводит в действие потенциалзадающую систему железа (значительные массы Fe^{3+} переходят в раствор), что 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-}), что вводит в действие потенциалзадающую систему серы ($S^{2-} \rightarrow S^0 + 2e^-$). Поскольку в этой системе увеличиваются концентрации восстановленных форм, окислительно-восстановительный потенциал подземных вод в соответствии 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 ($H_2 = 2H^+ + 2e^-$): в этой системе увеличиваются концентрации восстановленной формы водорода окислительно-восстановительный потенциал подземных вод снижается.

Теперь рассмотрим конкретные процессы с участием микроорганизмов, 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



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 двух).

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. Типичным и важнейшим микроорганизмом, который осуществляет окисление сульфидных минералов является *Thiobacillus ferrooxidans*. Этот микроорганизм

относится к хемиявтотрофам, 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-pH условия наиболее активной деятельности этого микроорганизма ограничены полем со значениями pH менее 4 и Eh более 500 мВ. Поэтому в пределах рудных месторождений первая стадия окисления часто является химической. Но при достижении указанных значений pH и Eh запускается микробиологический механизм процесса окисления. 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 одна тонна – в результате химического окисления. Именно на микробиологической стадии окисления сульфидных минералов в подземных водах сульфидных месторождений достигаются минимальные (менее двух) значения pH и максимальные (до +860 мВ) значения окислительно-восстановительного потенциала. Существуют другие микроорганизмы, которые окисляют сульфидные минералы в пределах рудных и угольных месторождений. Список 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 используется 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 микрофлоры широко распространенных в подземных водах фульво- и гуминовых кислот ограничена, так как 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 осадоч-

ных (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 происходит процесс $S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$ и это ведет к смещению карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} , в результате чего из подземных вод осаждается $CaCO_3$.

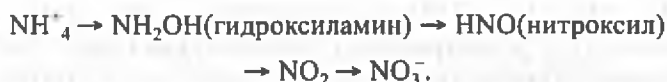
При гетеротрофной сульфатредукции происходит уменьшение рН среды (из указанной ранее реакции следует, что образуется один анион S^{2-} и две молекулы CO_2). Поэтому в зонах развития гетеротрофной сульфатредукции увеличивается агрессивность подземных вод по отношению к соединениям кальция и растворяются 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.

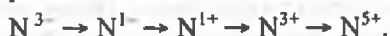
6.4.4. Влияние деятельности микроорганизмов на трансформации миграционных форм азота

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 *Nitrosomonas*, *Nitrosovibrio*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* и др.

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 $NH_4^+ + 1,5O_2 = NO_2^- + 2H^+ + H_2O$, 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 [Кузнецов и др., 1962] скорость нитрификации в водоемах с маломинерализованной водой может достигать 0, п — п 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 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$.

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 микроорганизмов, способных осуществлять процесс денитрификации также достаточно велико (не менее 17 родов).

По данным [Крамаренко, 1983] 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 [Бриллинг, 1985] при температуре менее 5 °С подавляется деятельность этих микроорганизмов и при таких температурах NO_3^- быстро продвигается в зоне аэрации до грунтовых вод. При температурах порядка 20 °С 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: он 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.

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:

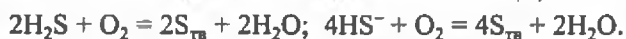
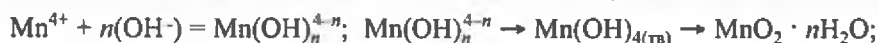
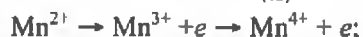
1) геохимические барьеры возникают не только на границе разных фаз (например, на границе твердой и жидкой фаз), но и в гомогенной среде при изменении: а) Eh–рН условий подземных вод и смещениях в них карбонатных, сульфидных и прочих равновесий; б) концентраций отдельных компонентов химического состава. 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 [Крайнов, Швец, 1987].

7.1. Основные виды геохимических барьеров

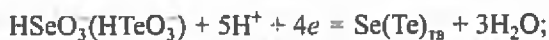
Для элементов подземных вод имеют реальное геохимическое значение следующие виды геохимических барьеров: окислительный (кислородный), восстановительный, щелочной (гидролитический и карбонатный), сульфидный, сорбционный гидроксидный и сорбционный глинистый.

Окислительный (кислородный) барьер. Суть действия этого барьера заключается в окислительных преобразованиях более растворимых восстановленных соединений какого-либо элемента в менее растворимые окисленные. Окислительный барьер действует при смещении 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:

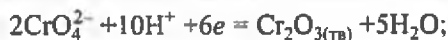
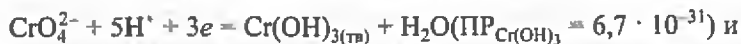


Восстановительный барьер. Действие этого барьера ведет к преобразованию более растворимых окисленных форм переменнo-валентных элементов в менее растворимые восстановленные. На восстановительном барьере происходит осаждение Se, Te, Cr, U. Схемы осаждения следующие:

1) в околoneйтральных водах при $Eh < 200$ мВ:



при $Eh < 350 + 450$ мВ



2) в околoneйтральной среде при Eh от 0 до -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-комплексобразователи, 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. 6.3). 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.).

Комплексообразование защищает элементы от процессов гидролиза, но 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. Приведем типичные схемы гидролитического осаждения элементов: $BeF^+ + 2OH^- = Be(OH)_2^0 + F^-$; $Be(OH)_2^0 \rightarrow Be(OH)_{2(тв)}$; $Fe(ФК)_n^{3-2n} + 3OH^- = Fe(OH)_3^0 + nФК^{2-}$; $Fe(OH)_3^0 \rightarrow Fe(OH)_{3(тв)} \rightarrow HFeO_2 \cdot nH_2O$.

Щелочной гидролитический барьер бессилен перед элементами-гидролизатами, являющимися анионогенными элементами-комплексобразователями (титан, ниобий и др.). Несмотря на очень низкие значения ПР гидроксидов ($< 10^{-40}$), они характеризуются высокой устойчивостью комплексных соединений с анионами-лигандами щелочных вод (CO_3^{2-} , F^- , OH^- и др.) и, кроме того, при высоких рН подземных вод проявляют свойство амфотерности.

Щелочной карбонатный барьер. Действие этого барьера основано на образовании труднорастворимых карбонатов катионогенных элементов и элементов-комплексобразователей. Эти элементы имеют минимальные значения ПР $MeCO_3$. Геохимический щелочной карбонатный барьер пространственно связан с щелочным гидролитическим барьером, поскольку увеличение в подземных водах концентрации анионов CO_3^{2-} и OH^- взаимосвязано. Наиболее подвержены щелочному карбонатному барьеру двухвалентные катионогенные элементы и слабые элементы-комплексобразователи (Fe, Mn, Co). Простые катионные формы этих элементов прямым образом реагируют с CO_3^{2-} и образуют малорастворимые соединения типа $MeCO_3$. Более сложным образом ведут себя на щелочном карбонатном барьере активные элементы-комплексобразователи (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 высокой концентрацией фульвокислот, с которыми она образует устойчивые комплексные соединения ($pK_{CuФК} > 10$);

2) образование на щелочном барьере оксокомплексов смешанных оксокарбонатных соединений типа малахита $Cu_2CO_3(OH)_2$ ($PP = 6,8 \cdot 10^{-34}$), азурита $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ($PP = 1,2 \cdot 10^{-45}$), гидроцеруссита $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ($PP = 1,4 \cdot 10^{-47}$) вследствие значительной устойчивости.

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 ($Eh > 250$ мВ) и бескислородных ($Eh = 100 + 250$ 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, то происходит обычная реакция $Me^{2+} + S^{2-} = MeS_{(тв)}$; если элемент находится в воде в виде комплексного соединения, происходят реакции разрушения таких комплексных соединений $MeCO_3^0 + S_2^{2-} = MeS + CO_3^{2-}$; $Me(Cl)_n^{2-n} + S^{2-} = MeS + nCl$. Исключение составляют гидросульфидные комплексные соединения $Me(HS)_n^{2-n}$, которые могут препятствовать образованию сульфидов. При образовании таких комплексных соединений осаждение не может быть полным. Разрушение этих соединений и образование сульфидов происходят при снижении pH среды, например, $Zn(HSO_3)_3 + H^+ = ZnS_{тв} + 2H_2S$.

Иными путями идет образование сульфидов анионогенных элементов (Mo, As, Sb). Основными формами этих элементов в бессульфидных водах являются: $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-} ; $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, SbO_3^- , $HSbO_2^0$, $Sb(OH)_3^0$. Образование сульфидов из этих форм происходит по следующим приближенным схемам $2H_3AsO_3^0 + 3H_2S = As_2S_3(тв) + 6H_2O$; $2HSbO_2^0 + 3H_2S = Sb_2S_3(тв) + 4H_2O$ и т.д.

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 гидроксидными обычно обратима, но в ряде случаев не полностью 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 поивалентных 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 , HBO_3^- , 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 Ва, 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 катионообменниками (см. раздел 6.3). Поэтому сорбционный глинистый барьер наиболее активен в отношении катионогенных элементов (Li, Sr, Ва), 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 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, Ва, 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 соосаждаются 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 каким-либо одним барьером, а с совокупностью барьеров, избирательно действующих на осаждение разных групп элементов. При этом среди одновременно действующих барьеров имеются более и менее эффективные. 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.

Таблица 7.1

Геохимические барьеры и осаждаемые на них химические элементы

Геохимические барьеры	Типичные осаждаемые элементы	Миграционные формы, трансформируемые в твердую фазу	Формы осаждения
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+} , $Fe(OH)_n^{3-n}$, $Fe(ФК)_n^{3-2n}$, $Mn^{3,4+}$, $Mn(OH)_n^{3,4-n}$, Be^{2+} , BeF_n^{2-n} , TiO^{2+} , $TiO(OH)_n^{2-n}$	$HFeO_2 \cdot nH_2O$, $MnO_2 \cdot nH_2O$, $Be(OH)_2$, $TiO_2 \cdot nH_2O$
Щелочной карбонатный	Катионогенные: Ca, Sr, Ba	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$
	Комплексообразователи: Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Be	Fe^{2+} , $Fe(OH)_n^{2-n}$, $Fe(ФК)_n^{2-2n}$, Mn^{2+} , $Mn(ФК)_n^{2-2n}$, Zn^{2+} , $Zn(OH)_n^{n-2}$, $Pb(OH)_n^{2-n}$, $Cu(OH)_n^{2-n}$, $Cu(ФК)_n^{2-2n}$, Be^{2+} , $Be(OH)_n^{2-n}$, BeF_n^{2-n}	$FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$, $PbCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
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
	Анионогенные: As, Mo	$H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $H_3AsO_3^0$, $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}	As_2S_3 , AsS , MoS_2
Сорбционный гидроксидный:	Анионогенные: B, W, Mo, As, Se, P, Nb	$H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} , BO_3^{2-} , 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-} , $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-} , NbO_3^-	Сорбционные состояния в гидроксидах железа, марганца, алюминия
		Комплексообразователи: Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Be	
Сорбционный глинистый	Катионогенные: Li, Ba, Sr, $N(NH_4^+)$	Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , NH_4^+	Сорбционное состояние в различных фракциях глины
		Комплексообразователи: Be, Zn, Cu, Pb, Hg	
Сорбционный карбонатный	Комплексообразователи: Zn, Pb, Cu, Ba, Sr	Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Be^{2+} , Sr^{2+}	Сорбционные состояния в карбонате кальция
		Анионогенные: W, Mo	

7.2. Влияние геохимических барьеров на процессы самоочищения подземных вод и их рудообразующую деятельность

Подземные воды обладают большой способностью к самоочищению. Наиболее эффективны в этом смысле 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 *водородном рудообразовании*. Под этим термином понимают рудообразование, происходящее при участии подземных вод. Наиболее эффективно рудообразующая деятельность подземных 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 водородном рудообразовании имеют окислительные и восстановительные барьеры, возникновение которых изменяет миграционные способности переменного-валентных 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 происходят окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ 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). Особое значение в водородном рудообразовании имеют восстановительные геохимические барьеры. Классический результат деятельности таких барьеров – формирование водородных месторождений урана.

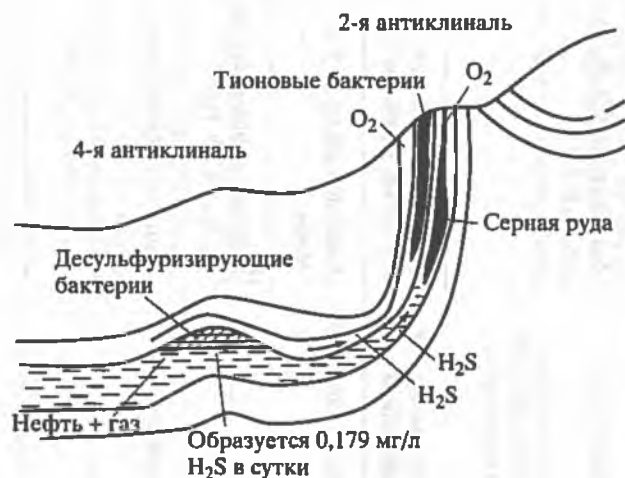


Рис. 7.1. Схема участия различных групп микроорганизмов в образовании и разрушении эпигенетического серного месторождения Шор-Су, по С.И. Кузнецову с дополнениями А.И. Перельмана (1965)

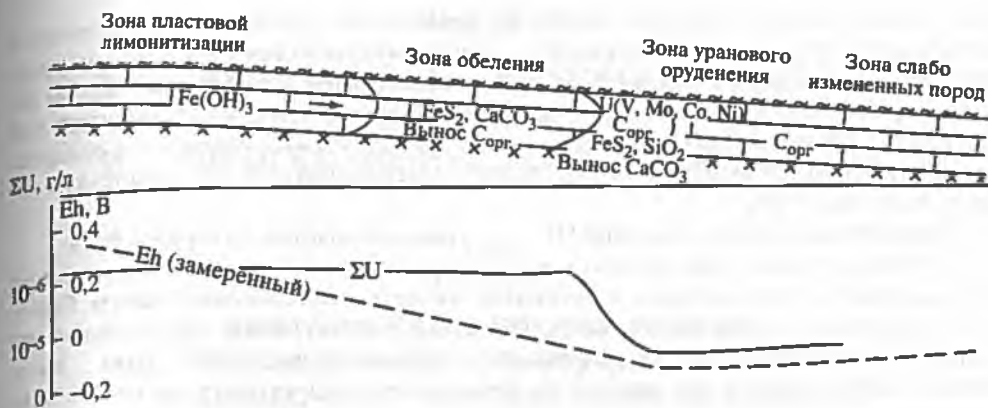


Рис. 7.2. Схема рудоконтролирующей эпигенетической зональности в карбонатных породах и изменение геохимической среды миграции урана, по [Лисицин, 1975]

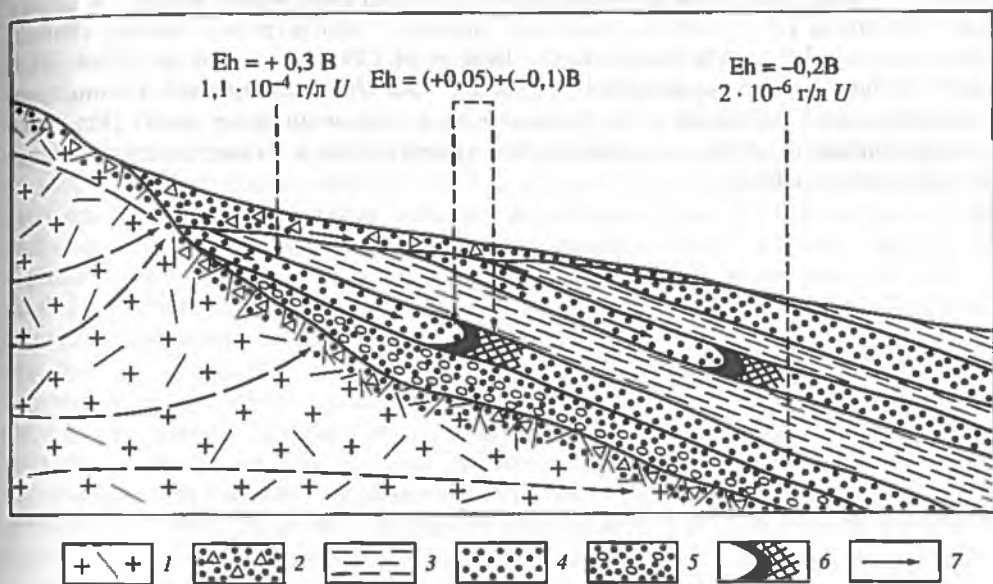


Рис. 7.3. Схема локализации рудных урановых залежей в структуре, сложенной осадочными породами, по Л.С. Евсеевой и А.И. Перельману (1962)

1 - граниты; 2 - делювиально-пролювиальные породы; 3 - глинистые водоупорные породы; 4 - песчаные водопроницаемые породы; 5 - конгломераты; 6 - рудные залежи; 7 - направление движения подземных вод

Обобщенная схема формирования таких месторождений приведена на рис. 7.2, где 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 $> +250$ мВ, 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 E_h подземных вод снижается до отрицательных значений, а соединения урана из шестивалентного состояния трансформируются в четырехвалентное [Лисицин, 1975].

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 в концентрации, представляющей промышленный интерес [Гидрогенные месторождения..., 1980]. Схема положения гидрогенных форм урана в гидрогеологических структурах показана на рис. 7.3.

В последние годы установлена важная, а иногда и решающая роль подземных вод в формировании стратиформных сульфидных месторождений цинка и свинца¹. Такие месторождения образуются в региональных зонах смешения седиментационных рассолов, имеющих высокие концентрации цинка, свинца, железа и пр. с сероводородными водами [Богатова, 1991; Крайнов и др., 1984, 1988, 2004]. 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.

¹ Стратиформными месторождениями называют особый тип месторождений, рудные залежи которых имеют пластообразную форму и расположены 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.

Часть II

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Глава 8

КЛАССИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФОРМИРОВАНИИ ХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

8.1. Обоснование связи формирования хлоридных рассолов с галогенными формациями

Происхождение хлоридных рассолов – одна из ведущих проблем гидрогеохимии, с которой связано решение многих прикладных вопросов. Известно, что при растворении пород галогенных формаций могут образоваться рассолы с минерализацией не более 320 г/л. Между тем минерализация отдельных геохимических типов рассолов составляет 700 г/л. В связи с этим существуют 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; внутрислоевым 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) 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 галогенными формациями и крепкими рассолами указывали еще Н.К. Игнатович (1948) и И.К. Зайцев (1958). 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 и 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. Поэтому в настоящее время тесная генетическая

Таблица 8.1

Примеры химического состава инфильтрогенных и седиментогенных рассолов (мг/л) в структурах, содержащих галогенные формации

(по материалам Л.С. Балашова, Е.В. Пиннекера, М.С. Голицина)*

Компоненты и показатели химического состава	Геохимическая эволюция седиментогенных рассолов						
	Инфильтрогенный (надсолевой) рассол	Прикаспийская впадина, Челкар, Р 1 kg, глубина 850 м	Бассейн Парадокс, США	Ангаро-Ленский бассейн, Балыхта, С 1, глубина 1130 м	Северо-Американская платформа, Бей-Сити, S	Ангаро-Ленский бассейн, Омолон, С 1, глубина 1888 м	Ангаро-Ленский бассейн: Тыреть, поровый раствор, С пт, глубина 1695-1702 м
NH ₄	1000	-	13424	450	-	-	-
K	290	-	-	21230	21362	6260	43770
Na	119370	1966	-	11200	21	1640	6896
Mg	190	110000	62335	16100	7200	42190	22960
Ca	1360	2400	90146	166500	206300	158110	206670
Cl	184220	324300	390027	273200	403200	405660	472500
Br	114	8500	8357	8080	3500	8530	11780
I	н.о.	25	-	3	-	-	-
SO ₄	4100	н.о.	110	1048	-	н.о.	1122
HCO ₃	38	н.о.	1918	1554	1268	3830	1940
pH	7,6	3,8	6,0	4,6	-	4	4
Минерализация	310680	447943	600027	-	642800	62700	767638
Cl/Br	1616	38,15	16,7	33,8	115,2	47,5	40,1
эNa/эCl	1,0	-	-	0,06	-	-	-
Формула химического состава	M ₃₁₀ Cl ₉₈ (Na+K) ₉₈	M ₄₄₈ Mg ₉₈ Ca ₁ (Na+K) ₁	M ₆₀₀ Mg ₄₆ Ca ₄₀ Cl ₉₉	M ₅₉₉ Ca ₇₈ Mg ₁₂ (Na+K) ₁₀ Cl ₉₈	M ₆₄₂ Ca ₉₀ Mg ₅ K ₅ Cl ₉₉	M _{627,7} Ca ₆₈ Mg ₃₀ Cl ₉₉	M ₇₆₇ Ca ₇₆ Mg ₁₄ K ₈ Cl ₉₇

связь между крепкими рассолами и галогенными формациями признается очевидной, дискутируются только процессы, определяющие механизм этой связи.

Познание процессов формирования химического состава рассолов связано с именами М.Г. Валяшко (1958–1980), И.К. Зайцева (1958–1980), Л.Н. Капченко (1977), С.И. Смирнова (1974) и др. Труды этих ученых установлено, что влияние галогенных формаций на формирование рассолов определяется различными процессами: во-первых, простым растворением минералов, составляющих основу галогенных формаций (галит, гипс и др.), инфильтрационными водами; во-вторых, седиментационными процессами, в результате которых формируются сами галогенные формации. В соответствии с этими положениями среди хлоридных рассолов в настоящее время различают два основных генетических типа – инфильтрогенные и седиментогенные рассолы [Зайцев, 1986]. Разное происхождение таких рассолов отражено в существенных различиях их химического состава (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 (H_2O) и солевое содержание рассолов имеют различное происхождение. Подземная вода, растворяющая соли, имеет инфильтрационное происхождение, а источником растворенных веществ служат минералы галогенных формаций различного возраста. Таким образом, инфильтрогенные рассолы по возрасту не соответствуют возрасту тех галогенных формаций, с которыми они связаны происхождением, т.е. рассолы всегда моложе этих формаций.

Формирование инфильтрогенных 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), и диффузионного видов переноса. При высокой скорости движения подземных вод (десятки и сотни метров в год) увеличение солёности этих вод при взаимодействии с эвапоритами происходит в результате растворения при решающем значении конвективного (фильтрационного) переноса. При уменьшении скорости движения воды возрастает роль диффузионного переноса, преобладающего при минимальной скорости движения воды или при отсутствии движения в системе [Смирнов, 1971]. Мощность зоны засоления подземных вод в надсолевой зоне определяется суммарным эффектом конвективного и диффузионного переносов.

Рассолы содержат в основном компоненты самих солей и имеют $Cl-Na$, $Cl-SO_4-Na$ 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. %). Одна из причин этого заключается в том, 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.

Инфильтрогенные рассолы всегда содержат минимальные концентрации большинства микроэлементов. Это связано с тем, что основные минералы солей (галит), которые растворяются подземными водами, имеют минимальные

концентрации многих из этих микроэлементов. Так, концентрация брома в галите составляет $< 0,1\%$, йода $n \cdot 10^{-5} \%$ и т.д. Галит при образовании не способен соосаждать большую часть микроэлементов. В связи с этим инфильтрогенные рассолы всегда содержат минимальные концентрации брома ($< 100\text{--}200$ мг/л), йода (< 1 мг/л) и др. В связи с минимальными концентрациями брома величина отношения 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 показателем их происхождения. Вследствие высоких концентраций натрия эти рассолы имеют также высокие отношения eNa/eCl ($0,8 + 1,0$), превышающие аналогичные отношения в морской воде, равные 0,86. Инфильтрогенные рассолы также всегда содержат минимальные концентрации всех двухвалентных элементов — геохимических аналогов кальция в бессульфидной среде: 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 залегания иногда называют *надсолевыми рассолами*.

8.3. Седиментогенные хлоридные рассолы

Первичная основа формирования таких рассолов — 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, и 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 концентрированных рассолов и разнообразных солей на поверхности земли в открытых бассейнах путем постепенного сгущения при испарении. Для нас важно, что этот процесс имеет большое значение для образования не только твердых соединений, но и высококонцентрированных рассолов. Таким образом, седиментогенные рассолы (в отличие от инфильтрогенных рассолов) 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. Они установили, что основой для формирования большей части галогенных формаций Земли и сопровождающих их седиментационных хлоридных рассолов в седиментационных бассейнах является морская вода. Ее химический состав представлен на рис. 8.1. При испарительном концентрировании морской воды происходят садка солей и изменение химического состава рапы по общей схеме

		VII							VIII						
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
1	Li Li ⁺	0.18 Be(OH) ²⁺ , Be(OH) ⁺	2.10 ⁻³ B	4.5 H ₃ BO ₃	28 C HCO ₃ ⁻	8.7 N N ₂	8500 O O ₂	10000 F F ⁻	1.3 Ne Ne(g)	5.10 ⁻³ He He(g)					
3	Na Na ⁺	10760 Mg Mg ²⁺	1290 Al Al(OH) ₃ , Al(OH) ⁺	5.4.10 ⁻³ Si H ₂ SiO ₄	2.8 P HPO ₄ ²⁻	0.071 S SO ₄ ²⁻	900 Cl Cl ⁻	19360 Ar Ar(g)	0.6 Fe Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ⁺						
4	K K ⁺	399 Ca Ca ²⁺	413 Sc Sc(OH) ₃	7.10 ⁻³ Ti Ti(OH) ₂ , Ti(OH) ⁺	8.10 ⁻³ V HVO ₂ ⁺	1.7.10 ⁻³ Cr CrO ₂	1.6.10 ⁻³ Mn Mn ²⁺	2.9.10 ⁻³ Fe Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ⁺	1.2.10 ⁻³ Co Co ²⁺	4.1.10 ⁻³ Ni Ni ²⁺					
4	1.9.10 ⁻³ Cu CuCO ₃	3.3.10 ⁻⁴ Zn Zn ²⁺	1.5.10 ⁻⁴ Ga Ga(OH) ₃	3.4.10 ⁻⁴ Ge H ₂ GeO ₄	1.7.10 ⁻³ As HAsO ₂ ⁻	1.3.10 ⁻⁴ Se SeO ₂ ⁻	67 Kr Kr(g)	8.10 ⁻⁴ Rb Rb ⁺	8.10 ⁻⁴ Rh Rh(OH) ₂ ⁺ , RhCl ₂ ⁻	5.10 ⁻⁴ Pd PdCl ₂					
5	2.10 ⁻⁴ Ag AgCl, AgCl ₂ ⁻	6.7.10 ⁻³ Cd CdCl ₂	8.10 ⁻³ In In(OH) ₃	1.8.10 ⁻³ Sn Sn(OH) ₂ , Sn(OH) ⁺	2.10 ⁻³ Sb Sb(OH) ₃	8.10 ⁻³ Te Te(OH) ₂	0.01 Mo MoO ₄ ²⁻	5.10 ⁻³ Ru Ru(OH) ₂ ⁺	8.10 ⁻³ Rh Rh(OH) ₂ ⁺ , RhCl ₂ ⁻	5.10 ⁻³ Pd PdCl ₂					
6	3.10 ⁻⁴ Cs Cs ⁺	1.5.10 ⁻³ Ba Ba ²⁺	3.10 ⁻³ La La(OH) ₃	1.10 ⁻³ Ce Ce(OH) ₃	1.10 ⁻³ Pr Pr(OH) ₃ , Pr(OH) ⁺	1.10 ⁻³ Nd Nd(OH) ₃	7.10 ⁻³ W WO ₄ ²⁻	1.10 ⁻³ Os Os(OH) ₂ ⁺	1.10 ⁻³ Ir Ir(OH) ₃	5.10 ⁻³ Pt PtCl ₂					
7	<10 ⁻³ Au AuCl ₃ , Au(OH) ₃ ⁺	2.10 ⁻³ Hg HgCl ₂	1.10 ⁻³ Tl Tl ⁺ , TlCl ⁺	1.10 ⁻³ Pb PbCO ₃	2.10 ⁻³ Bi Bi ³⁺	2.10 ⁻³ Po ?	?	?	?	?					
7	Fr Fr ⁺	1.10 ⁻³ Ra Ra ²⁺	?	Ac ?	?	?	?	?	?	?					

Lanthanides																											
Ce	1.10 ⁻³	Pr	6.10 ⁻³	Nd	2.10 ⁻³	Pm		Sm	4.10 ⁻³	Eu	1.10 ⁻³	Gd	6.10 ⁻³	Tb		Dy	7.10 ⁻³	Ho	2.10 ⁻³	Er	6.10 ⁻³	Tm	1.10 ⁻³	Yb	5.10 ⁻³	Lu	2.10 ⁻³
Ca(OH) ₂	Pr(OH) ₃	Nd(OH) ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃		Sm(OH) ₃	Eu(OH) ₃	Gd(OH) ₃	Tm(OH) ₃	PbCO ₃	Gd(OH) ₃	Tm(OH) ₃	Tm(OH) ₃		Dy(OH) ₃	Ho(OH) ₃	Er(OH) ₃	Tm(OH) ₃	Er(OH) ₃	Er(OH) ₃	Er(OH) ₃	Tm(OH) ₃	Yb(OH) ₃	Lu(OH) ₃	Lu ₂ (CO ₃) ₃	Lu(OH) ₃

Actinides																										
Th	1.10 ⁻³	Pa	5.10 ⁻³	U	3.10 ⁻³	Np	?	Pu	?	Am	?	Cm	?	Bk	?	Cf		Es		Fm		Md		No		Lr
Th(OH) ₄			UO ₂ CO ₃	UO ₂ CO ₃																						

Рис. 8.1. Содержание химических элементов в морской воде, мг/л, по: Goldberg et al., 1963; Brugband, Lohan, 2003; А.Г. Виноградов, 1967; и материалам авторов, и их основные миграционные формы в ней (ведущие элементы выделены полужирной линией)

Таблица 8.3

Изменение концентраций компонентов в морской воде
в ходе ее изотермического испарительного концентрирования, мг/л
(заимствовано из работы [Смирнова, 1974])

Компоненты	CaCO ₃		CaSO ₄ · 2H ₂ O		NaCl		MgSO ₄ · 7H ₂ O		KCl		KCl · MgCl · 6H ₂ O		MgCl ₂ · 6H ₂ O	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Плотность	-	1,0965	1,131	1,1156	1,227	1,217	1,286	1,298	1,290	1,302	1,318	1,318	-	1,367
HCO ₃ ⁻	-	140	340	270	760	360	2600	2500	4500	2900	6600	3200	-	4800
SO ₄ ²⁻	-	10800	13300	14900	27800	25600	82000	83000	56000	72000	54000	52700	-	41000
Cl	-	82000	126000	133000	183500	190000	190000	209000	224000	237000	254000	270000	-	336000
Br	-	310	460	460	1000	800	3000	3900	4800	3800	6100	5100	-	8500
I	-	-	1	-	2	-	4,7	-	5,3	-	-	-	-	-
Ca	-	1500	1200	960	300	240	Следы	130	Следы	130	0	0	-	0
Mg	-	5300	8800	9100	19700	15700	56000	71700	73000	83200	93000	99000	-	128000
Na	-	46000	69000	75500	95000	103000	48000	26000	22000	16300	9000	9200	-	3500
K	-	1600	2600	3000	5600	5000	18000	25400	26000	28900	18800	24800	-	80
B	-	22	29	35	80	59	220	290	340	300	540	450	-	1000
Sr	-	30	41	40	25	47	8	0	0	0	0	0	-	0
Li	-	0,6	1,4	1,1	2,7	2	8,5	9	-	14,3	19,4	14,5	-	3,1
Pb	-	-	0,7	-	1,6	-	5,5	-	9,4	-	7,0	-	-	-

Примечания: 1) концентрации в начале садки указанной соли: I - данные И.К. Жеребцовой и Н.Н. Волковой; II - данные Г.В. Галаховской; 2) результаты получены при испарении искусственной морской воды; 3) плотность морской воды в начале садки указанной соли, г/см³.

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	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 8.4

**Изменение соотношений между концентрациями компонентов
в морской воде и продуктах ее испарительного концентрирования
[Сонненфельд, 1988]**

Компоненты, показатели	Морская вода	Начало осаждения галита	Начало осаждения сильвина	Осаждение карналлита	Эвтоничес- кая стадия
Плотность, г/см ³	1,023	1,215–1,227	1,283–1,290	1,305–1,344	1,325–1,359
$\text{Br}/\text{Cl} \cdot 10^3$	3,4	4,7–5,5	17,5–21,0	20,1–23,8	21,9–24,4
Cl/Br	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
$\varepsilon_{\text{Na}}/\varepsilon_{\text{Cl}}$	0,86	0,79–0,82	0,15–1,16	0,03–0,09	0,03–0,04

$\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Mg} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Na} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Mg} \rightarrow \text{Cl}-\text{Mg}$. 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

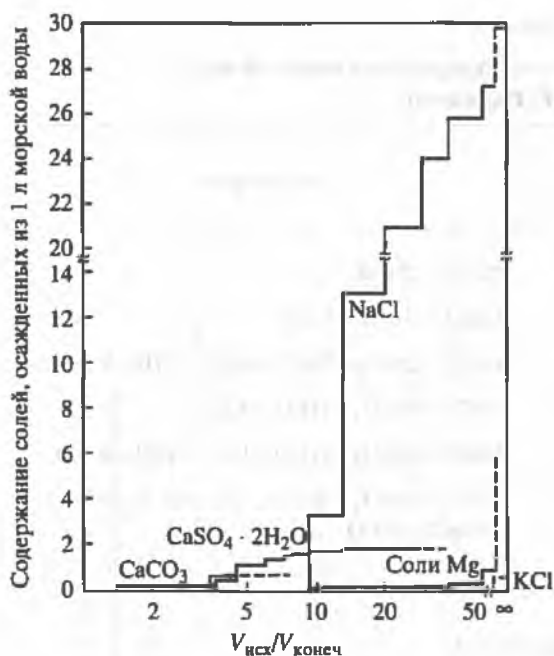


Рис. 8.2. Количество солей, осаждающееся при выпаривании 1 л морской воды

Значения, показанные пунктиром справа, вычислены на основе концентраций веществ, остающихся в растворе в конце опыта, по [Драйвер, 1985]

каждой стадии приведен в табл. 8.2, а состав результирующего раствора на каждой стадии — в табл. 8.3¹.

Последняя стадия концентрирования морской воды, соответствующая ее максимальному сгущению и выпадению минерала бишофита, называется *эвтонической*. Состав рассола на этой стадии по экспериментальным данным для 25 °С выглядит следующим образом (мг/л): Na 3500; K 80; Mg 128000; Ca < 1; SO₄ 41 000; HCO₃ 4800; Cl 336000; Br 8500; pH 5,8;

$$M_{523} = \frac{Cl 91 SO_4 8}{Mg 98 (Na + K) 2}$$

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 осаждения 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 химическому составу могут основательно отличаться от состава первичных Cl–Mg–Na рассолов поверхностного происхождения. Эти седиментогенные рассолы имеют максимальную (до 750 г/л) для подземных вод минерализацию и

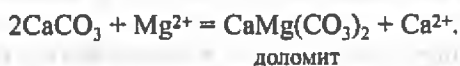
¹ Этот ряд дан, исходя из положения о том, что химический состав морской воды древних солеродных бассейнов был тождествен ее современному составу, т.е. состав воды Мирового океана был неизменен в геологическом времени. Но существует гипотеза (ее отечественный основатель Е.В. Посохов) о том, что состав морской воды в ходе геологической истории Земли изменялся, и в древние эпохи она содержала более высокие концентрации кальция при меньших магния. Если эта гипотеза верна, то изменения химического состава рапы в древних солеродных бассейнах и садка из нее солей должны быть несколько иными.

различный химический состав – от Cl–Mg и Cl–Mg–Na до Cl–Mg–Ca, Cl–Ca–Mg, Cl–Ca–Na и Cl–Ca. Состав 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 мезозойского 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 геохимические процессы, которым подвергаются рассолы во вмещающих породах, объединяются понятием *метаморфизация рассолов*. Такая метаморфизация начинается уже на стадии седиментогенеза и далее продолжается на стадиях диагенеза и катагенеза. Если суммировать геохимические явления, которые происходят на этих стадиях, то можно выделить два основных последствия метаморфизации рассолов в ходе их геохимической эволюции в породах: 1) уменьшение концентрации сульфатов и 2) замена магния и части натрия, преобладающих в первичных рассолах, на кальций.

Уменьшение концентрации сульфатов в рассолах происходит как вследствие химических реакций, происходящих в системе порода–рассол и приводящих к снижению концентрации 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 достигает 2000 мг/л [Пиннекер, 1966].

Наиболее сложным процессом, происходящим при метаморфизации рассолов, является замена магния и части натрия на кальций. Этот процесс определяет геохимический облик рассолов и является направленным во времени. Действительно, по данным А.С. Панченко (1966), с течением геологического времени в седиментогенных рассолах содержание магния уменьшается 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 содержание магния уменьшается от 90–130 (характерно для эвтонических рассолов) до 5–15 г/л, а содержание кальция увеличивается 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



доломит

В результате этой реакции происходит следующее: а) закономерно изменяется химический состав рассолов в ряду Cl–Mg → Cl–Mg–Na → Cl–Mg–Ca → Cl–Ca–Mg → Cl–Ca–Na → Cl–Ca (см. табл. 8.1); б) увеличивается минерализация рассолов от ~520 г/л (что характерно для эвтонической стадии концентрирования) до 700 г/л и более (это связано и с тем, что кальций имеет почти в два раза большую атомную массу, чем магний); в) эпигенетически доломитизируются осадочные породы, которые вмещают рассолы.

Процесс замены кальция пород на магний седиментогенных рассолов является главным процессом, приводящим к эпигенетической доломитизации вмещающих карбонатных пород. И в этом заключается важнейший геологический



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 раннепалеозойским возрастом солей (Ангаро-Ленский, Припятский, Мичиганский); 2 – с пермским возрастом солей (Цехштейн Западной Европы, Предуральский и Прикаспийский); 3 – с неогеновым возрастом солей (Запад 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 – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; X – $NaCl$; Э – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; Сл – KCl ; Кл – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$; Бф – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

эффект деятельности седиментогенных рассолов в земной коре. Как геологическое явление процесс доломитизации пород рассолами происходит по внутридиффузионной кинетике и поэтому является длительным геологическим процессом [Крайнов, Добровольский, 1986]. В связи с этим в нормальных геотермических ситуациях чисто $Cl-Ca$, $Cl-Ca-Na$ и $Cl-Na-Ca$ рассолы с низкими величинами отношения Mg/Ca чаще имеют палеозойский возраст и более распространены в нижнепалеозойских породах. При этом обычно чем древнее возраст рассолов, тем больше кальция они содержат и тем более низким отношением Mg/Ca они характеризуются (рис. 8.3). Такие классические “кальциевые” рассолы известны в Ангаро-Ленском (кембрий), Мичиганском (силур), Припятском (девон) бассейнах. И, наоборот, рассолы, имеющие высокую концентрацию магния и величину отношения Mg/Ca , шире распространены в отложениях перми и в более молодых формациях. Они известны в пермских породах Предуральского прогиба и юго-западного обрамления Восточно-Европейской платформы, в цехштейне Западной Европы и особенно в миоценовых формациях Средиземноморья, Запада США и других регионов.

Исключение из этого правила представляют артезианские бассейны, рассолы которых имеют высокую температуру. В главе 5 было показано, что температура ускоряет процессы массопердачи между твердой и жидкой фазами. Поэтому в таких случаях рассолы с высокими концентрациями кальция и низкими значениями отношения Mg/Ca формируются не только в палеозойских, но и в более молодых породах. Они известны в юрских породах Бухаро-Каршинского бассейна в Средней Азии, в миоценовых формациях ряда структур альпийской зоны.

Важнейшая геохимическая особенность седиментогенных рассолов – высокие концентрации в них многих химических элементов (табл. 8.5).

Происхождение высоких концентраций элементов в седиментогенных рассолах связано с различными процессами. Прежде всего к ним относится испарительное концентрирование морской воды, происходящее в поверхностных условиях в солеродных бассейнах. В результате такого концентрирования в рассолах увеличивается содержание элементов, которые образуют хорошо растворимые соединения с ведущими компонентами рассолов (с катионами Na^+ , K^+ ,

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	концентрация, мг/л	элементы	концентрация, мг/л
Cl	472500	Ca	206670
Br	17470	Sr	10000
SO ₄ ²⁻	15500	Fe	9600
K	59700	Mn	2000
Mg	111000	Zn	1150
Na	141000	Pb	260
		Cu	300
		Cd	16
		Li	700
		Rb	960

*Использованы материалы С.И. Смирнова (1974).

Mg²⁺- и анионами Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ + CO₃²⁻) во время всего процесса концентрирования, к ним относятся бром и калий. В ходе испарительного концентрирования морской воды содержание этих элементов последовательно увеличивается, 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 геохимическим свойствам в бессульфидных водах близки к кальцию. Они имеют близкие радиусы ионов, произведения растворимости карбонатов и сульфатов, константы устойчивости комплексных соединений с различными анионами. Поэтому их геохимия в седиментогенных рассолах подобна геохимии кальция. Как и кальций, эти элементы осаждаются и сорбционно соосаждаются уже на первых стадиях испарительного концентрирования морской воды (карбонатной и сульфатной), поэтому в ходе такого концентрирования не происходит увеличение их содержаний. 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 – взаимодействие рассолов с породами, а точнее, процессы массопередачи в системе порода-рассол. Соответственно повышенное содержание Sr, Fe(II), Mn, Zn, Pb, Cd, как и высокие концентрации Ca, характерны для наиболее метаморфизованных рассолов.

Таблица 8.6

Свойства и критерии различия инфильтрационных и седиментогенных хлоридных рассолов

Свойства и критерии различия	Инфильтрационные рассолы	Седиментогенные рассолы
Минерализация, г/л	≤320	До 750
Состав	Cl-Na, Cl-SO ₄ -Na SO ₄ -Cl-Na	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	Породы и минералы галогенных формаций	Морская вода, породы и минералы галогенных формаций
Основные процессы формирования	Растворение	Испарительное концентрирование морской воды; взаимодействие с породами и минералами
Возраст по отношению к вмещающим породам	Рассолы моложе вмещающих пород	Генетически рассолы одновозрастны с вмещающими породами, но при постгенетических перемещениях могут быть различные соотношения
Характерные соотношения между компонентами:		
Cl/Br	>300	<300
Br/Cl · 10 ³	<3,4	>3,4
эNa/эCl	> 0,86	<0,86
δD, ‰	< -50	> -40

С аналогичными процессами взаимодействия седиментогенных рассолов с вмещающими породами связывают и высокие концентрации в этих рассолах лития и рубидия, которые невозможно получить при испарительном концентрировании морской воды (см. табл. 8.3).

Таким образом, из классических представлений о процессах формирования хлоридных седиментогенных рассолов можно сделать следующие выводы.

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.) накапливаются в результате межфазовых процессов массопердачи 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 отношения Cl/Br , уменьшающиеся до нескольких десятков (минимальные значения равны 20–30), что позволяет отличать их от рассолов растворения, значения отношения Cl/Br в которых составляют $n \cdot 100$ и всегда выше 300 (максимальные около 1000). Вследствие малого содержания натрия седиментогенные рассолы имеют низкие значения отношения $эNa/эCl$ ($< 0,1$, тогда как для морской воды характерное значение составляет 0,85).

3. Высокие концентрации многих рудных элементов, присутствующие в седиментогенных рассолах и 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 время основаны многие гипотезы формирования стратиформных полиметаллических месторождений.

Перечисленные особенности седиментогенных рассолов позволяют определить геохимические критерии их отличия от инфильтрогенных рассолов (табл. 8.6).

Эти классические представления о генезисе хлоридных рассолов, в основе которых лежит решающая роль испарительного концентрирования морских вод (седиментогенные рассолы) и растворения минералов галогенных формаций (инфильтрогенные рассолы), позволили объяснить многие особенности химического состава и геохимической эволюции минерализованных вод и рассолов в земной коре. Но эти классические представления не могли объяснить многие новые глобальные гидрогеохимические явления, обнаруженные в последние годы в результате глубокого нефтяного и структурного бурения. В частности, оказались труднообъяснимыми такие глобальные явления, как:

- повсеместное глобальное распространение хлоридных рассолов во всех глубоких структурах земной коры, в том числе и в кристаллических щитах, вне связи с галогенными формациями;
- разделение геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов по “кальциевому” и “содовому” (карбонатному) направлениям;
- геохимическое разнообразие подземных вод в однородных по петрографическому составу породах кристаллических щитов;
- формирование инверсионной геохимической зональности подземных вод в глубоких горизонтах седиментационных структур, а также образование опресненных высококарбонатных вод в таких горизонтах.

Решение этих проблем новыми количественными методами, особенно на основе принципов химической термодинамики, позволило разработать новые генетические представления о формировании хлоридных рассолов в глубоких структурах земной коры.

Глава 9

НОВЫЕ НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ПОДЗЕМНЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД И РАССОЛОВ В ГЛУБОКИХ СТРУКТУРАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В основу этих представлений положены результаты приложения новых количественных методов к познанию генезиса минерализованных вод и рассолов, особенно термодинамического моделирования геохимических процессов, составляющих основу формирования этих вод, а также базирующихся на моделировании компьютерных вычислительных экспериментов. Такие новые количественные термодинамические методы стали применяться в геохимии подземных вод с начала 80-х годов прошлого века, и к настоящему времени дали мощную количественную основу для решения различных дискуссионных проблем современной геохимии подземных вод.

9.1. Новые методологические принципы познания генезиса химического состава подземных минерализованных вод и рассолов в глубоких структурах земной коры

Суть этих новых методологических принципов заключается в следующем: *генезис основных геохимических типов минерализованных вод и рассолов и все направления их геохимической эволюции в гидрогеологических структурах земной коры определяются совокупностью граничных условий (соотношения между взаимодействующими массами пород и подземных вод ($T: J$ -отношения); парциальное давление CO_2 (P_{CO_2}); температура), которые задаются и формируются реальными природными геологическими, гидрогеологическими и геотермическими ситуациями и определяют конечный эффект геохимических процессов в реальных гидрогеохимических системах.* Это новое положение перевело методологию и систему знаний о формировании химического состава подземных вод и, в частности, рассолов на новый качественный уровень. Поясним более детально это положение.

В природных системах детерминированно действуют универсальные геохимические процессы формирования химического состава подземных вод (растворение, кристаллизация, окисление–восстановление, диссоциация–комплексобразование, ионный обмен), но их эффективность и результат определяются вероятностно складывающимися граничными условиями, которые задаются природными геологическими, гидрогеологическими и геотермическими ситуациями. Разные граничные условия ведут к различному геохимическому эффекту от одних и тех же химических процессов. Оказалось, что диапазоны этих геохимических эффектов могут быть чрезвычайно велики и, варьируя граничными условиями протекания геохимических процессов в системе порода–вода, можно

Таблица 9.1

Химический состав материковых хлоридных рассолов первого типа
на Балтийском щите, мг/л
(по данным И.Ф. Вовк (1982), З.П. Пановой (1976), Е.А. Грейсер и др. (1970))

Компоненты	Регионы и пункты отбора проб				
	Кольский полуостров		Карельский перешеек		
	Солча	Печенга	Медное озеро	Сертолово	
	> 400	-	700	583	
	глубина опробования, м				
Na	18337	6400	11640	9070	
K	610	50	21600	4730	
Ca	1346	11800	1080	1340	
Mg	33155	500	59260	26240	
Cl	288	31780	31	56	
Br	73	272	2,12	1,3	
I	3,6	4	44	6	
SO ₄ ²⁻	165	306	29	35	
HCO ₃	6,7	-	6,7	6,7	
Формула химического состава	M ₅₇ Cl100 (Na+K)85Mg12Cl3	M ₅₂ Cl199 Ca65Na30Mg5	M ₉₄ Cl1100 Ca65(Na+K)30Mg15	M ₄₁ Cl1100 (Na+K)53Ca32Mg15	M ₁₃₈ Cl1100 (Na+K)93Cl6

получить любые геохимические типы минерализованных вод и рассолов, а также различные виды их геохимической зональности.

Естественно возникает вопрос: насколько эти задаваемые при моделировании граничные условия соответствуют реальным гидрогеологическим, геотермическим и прочим реальным природным ситуациям? Именно в ответе на этот кардинальный вопрос заключается основная интерпретационная задача геохимии подземных вод, которая на современном этапе представляет собой такое направление гидрогеологии и геохимии, в котором оптимально синтезируются эмпирические обобщения материалов о распространении различных гидрогеохимических явлений с генетическим анализом этих явлений на основе количественных методов, основанных на принципах химической термодинамики и физико-химической гидродинамики.

9.2. Генезис хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород

9.2.1. Введение в проблему

Общеизвестно, что в глубоких зонах всех крупных массивов кристаллических пород существуют минерализованные воды и рассолы с различными хлоридностью и минерализацией. Среди таких минерализованных вод и рассолов выделяются два типа, различающиеся по геохимическим свойствам и условиям.

1. Хлоридно-натриевые (кальциевые, магниевые) минерализованные воды и рассолы с обычной минерализацией $n-n \cdot 10$ г/л (при максимуме 100–150 г/л). Такие минерализованные воды и рассолы распространены в глубоких недрах большинства массивов кристаллических пород, это закономерное и обычное явление. Наиболее значимые проявления таких минерализованных вод и рассолов характерны для Балтийского, Украинского, Бразильского массивов (табл. 9.1). В пределах Балтийского щита (Кольский п-ов, Карельский перешеек) увеличение минерализации подземных вод начинается с глубины 300–500 м, при дальнейшем погружении рассолы приобретают Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состав при минерализации 50–150 г/л. Такой же геохимический тип свойствен рассолам, вскрытым на глубине в несколько километров Кольской сверхглубокой скважиной СГ-3 в кристаллических и метаморфизованных породах. В случае формирования в ультраосновных породах рассолы приобретают Cl–Na–Mg состав (рассолы ультраосновного массива Сопча, Кольский п-ов). Широко распространены минерализованные воды Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава в пределах Украинского щита (в Житомирской, Кировоградской, Днепропетровской областях). Их обычная минерализация составляет 5–10 г/л. Классическим проявлением хлоридных вод и рассолов на Украинском щите считаются хлоридные рассолы Криворожского железорудного бассейна, они имеют Cl–Na–Mg состав при минерализации до 140 г/л и более [Соболев, 1984]. Известны проявления хлоридных минерализованных вод в пределах Большого и Малого Кавказа, а также Памира, они имеют Cl–Na, Cl–HCO₃–Na состав при минерализации до 10 г/л (редко более) и часто благодаря тектономагматическим проявлениям содержат повышенную концентрацию CO₂. И наконец, хлоридные минерализованные воды (минерализация до 14 г/л) известны в пределах Бразильского щита, они имеют Cl–Na состав при относительно высокой концентрации кальция, достигающей 1000–1600 мг/л.

Таким образом, формирование минерализованных вод и рассолов рассматриваемого типа – закономерное явление для глубоких зон большинства массивов кристаллических пород. Формирование таких минерализованных вод и рассолов

Таблица 9.2

Наиболее распространенные гипотезы происхождения хлоридных минеральных вод и рассолов в кристаллических щитах

Гипотезы	Литературные источники
I. Автохтонные гипотезы	
Гидролиз силикатных минералов	D.K. Nordstrom et al. (1989); W.M. Edmunds et al. (1983–1985)
Растворение минерализованных флюидных включений пород	D.C. Kaminemi (1987), D.K. Nordstrom (1987), T. Peters (1986), U. Garscoyne et al. (1987)
Радиолиз воды	И.Ф. Вовк (1982)
Дегидратация метаморфизирующихся пород	В.Д. Нотаров (1956)
II. Аллохтонные гипотезы	
Поступление вод из современных и древних морских бассейнов	М.С. Голицин (1978), Н. Lingewald (1981), P. Lahermo et al. (1987)
Захоронение рассолов древних седиментационных бассейнов	А.Е. Бабинец и др. (1981); W. Kelly et al. (1986)
Перетекание рассолов из смежных седиментационных бассейнов, содержащих галогенные формации	Г.С. Вартанян и др. (1970); С.И. Смирнов (1982), А.И. Коротков (1978)
Растворение минералов эвапоритовых формаций различного возраста	А.В. Щербаков (1957)
III. Комплекс автохтонных и аллохтонных явлений	
	P. Fritz (1982), S. Frapе (1982–1984); D.K. Nordstrom et al. (1986)

иногда невозможно связать с какими-либо древними и современными морскими бассейнами. Поэтому необходимо сделать вывод, что геохимическая эволюция гидрогеохимических систем этих массивов происходит таким образом, что в их недрах создаются условия, благоприятные для формирования в них хлоридно-натриевых (кальциевых) рассолов, следовательно, должны быть найдены такие геохимические процессы и явления, которые можно рассматривать в качестве альтернативных процессам испарительного концентрирования морских вод и растворения минералов галогенных формаций. Некоторые из этих вероятных явлений приведены в табл. 9.2.

2. Хлоридно-кальциево-натриевые рассолы с минерализацией, достигающей 300 г/л и более. Формирование таких рассолов характерно далеко не для всех массивов кристаллических пород, это уникальное явление. Типичные проявления этих рассолов известны в пределах Канадского щита, где они вскрыты различными горными выработками на многих месторождениях: в США (штат Мичиган) медные рудники Кальюмет и Гекла, Куинси, Републик, Моковк; в Канаде рудники Гринвуд, Стерджен, Мак-Интайр, Садбери, Томпсон, Йеллоунайф и др. [Frape, Fritz, 1982]. Анализы рассолов приведены в табл. 9.3, эти рассолы имеют очень высокую концентрацию кальция, достигающую 60 г/л и более, при этом содержание кальция растет пропорционально общей минерализации рассолов (рис. 9.1). Минерализация рассолов увеличивается с глубиной в основном за счет Cl, Ca, Na (рис. 9.2). Отношение Cl/Br с ростом минерализации рассолов и концентрации в них кальция снижается до 150–100 (в морской воде ~300), а отношение r_{Na}/r_{Cl} становится менее 0,85. Такие изменения этих соотношений дают повод многим исследователям [Frape, Fritz, 1982; Смирнов, 1978]

получить любые геохимические типы минерализованных вод и рассолов, а также различные виды их геохимической зональности.

Естественно возникает вопрос: насколько эти задаваемые при моделировании граничные условия соответствуют реальным гидрогеологическим, геотермическим и прочим реальным природным ситуациям? Именно в ответе на этот кардинальный вопрос заключается основная интерпретационная задача геохимии подземных вод, которая на современном этапе представляет собой такое направление гидрогеологии и геохимии, в котором оптимально синтезируются эмпирические обобщения материалов о распространении различных гидрогеохимических явлений с генетическим анализом этих явлений на основе количественных методов, основанных на принципах химической термодинамики и физико-химической гидродинамики.

9.2. Генезис хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород

9.2.1. Введение в проблему

Общезвестно, что в глубоких зонах всех крупных массивов кристаллических пород существуют минерализованные воды и рассолы с различными хлоридностью и минерализацией. Среди таких минерализованных вод и рассолов выделяются два типа, различающиеся по геохимическим свойствам и условиям.

1. Хлоридно-натриевые (кальциевые, магниевые) минерализованные воды и рассолы с обычной минерализацией $n-n \cdot 10$ г/л (при максимуме 100–150 г/л). Такие минерализованные воды и рассолы распространены в глубоких недрах большинства массивов кристаллических пород, это закономерное и обычное явление. Наиболее значимые проявления таких минерализованных вод и рассолов характерны для Балтийского, Украинского, Бразильского массивов (табл. 9.1). В пределах Балтийского щита (Кольский п-ов, Карельский перешеек) увеличение минерализации подземных вод начинается с глубины 300–500 м, при дальнейшем погружении рассолы приобретают Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состав при минерализации 50–150 г/л. Такой же геохимический тип свойствен рассолам, вскрытым на глубине в несколько километров Кольской сверхглубокой скважиной СГ-3 в кристаллических и метаморфизованных породах. В случае формирования в ультраосновных породах рассолы приобретают Cl–Na–Mg состав (рассолы ультраосновного массива Сопча, Кольский п-ов). Широко распространены минерализованные воды Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава в пределах Украинского щита (в Житомирской, Кировоградской, Днепропетровской областях). Их обычная минерализация составляет 5–10 г/л. Классическим проявлением хлоридных вод и рассолов на Украинском щите считаются хлоридные рассолы Криворожского железорудного бассейна, они имеют Cl–Na–Mg состав при минерализации до 140 г/л и более [Соболев, 1984]. Известны проявления хлоридных минерализованных вод в пределах Большого и Малого Кавказа, а также Памира, они имеют Cl–Na, Cl–HCO₃–Na состав при минерализации до 10 г/л (редко более) и часто благодаря тектономагматическим проявлениям содержат повышенную концентрацию CO₂. И наконец, хлоридные минерализованные воды (минерализация до 14 г/л) известны в пределах Бразильского щита, они имеют Cl–Na состав при относительно высокой концентрации кальция, достигающей 1000–1600 мг/л.

Таким образом, формирование минерализованных вод и рассолов рассматриваемого типа – закономерное явление для глубоких зон большинства массивов кристаллических пород. Формирование таких минерализованных вод и рассолов

Таблица 9.2

Наиболее распространенные гипотезы происхождения хлоридных минеральных вод и рассолов в кристаллических щитах

Гипотезы	Литературные источники
I. Автохтонные гипотезы	
Гидролиз силикатных минералов	D.K. Nordstrom et al. (1989); W.M. Edmunds et al. (1983–1985)
Растворение минерализованных флюидных включений пород	D.C. Kaminemi (1987), D.K. Nordstrom (1987), T. Peters (1986), U. Garscoyne et al. (1987)
Радиолиз воды	И.Ф. Вовк (1982)
Дегидратация метаморфизирующихся пород	В.Д. Нотаров (1956)
II. Аллохтонные гипотезы	
Поступление вод из современных и древних морских бассейнов	M.C. Голицин (1978), H. Lingewald (1981), P. Lahermo et al. (1987)
Захоронение рассолов древних седиментационных бассейнов	А.Е. Бабинец и др. (1981); W. Kelly et al. (1986)
Перетекание рассолов из смежных седиментационных бассейнов, содержащих галогенные формации	Г.С. Вартамян и др. (1970); С.И. Смирнов (1982), А.И. Коротков (1978)
Растворение минералов эвапоритовых формаций различного возраста	А.В. Щербаков (1957)
III. Комплекс автохтонных и аллохтонных явлений	P. Fritz (1982), S. Frare (1982–1984); D.K. Nordstrom et al. (1986)

иногда невозможно связать с какими-либо древними и современными морскими бассейнами. Поэтому необходимо сделать вывод, что геохимическая эволюция гидрогеохимических систем этих массивов происходит таким образом, что в их недрах создаются условия, благоприятные для формирования в них хлоридно-натриевых (кальциевых) рассолов, следовательно, должны быть найдены такие геохимические процессы и явления, которые можно рассматривать в качестве альтернативных процессам испарительного концентрирования морских вод и растворения минералов галогенных формаций. Некоторые из этих вероятных явлений приведены в табл. 9.2.

2. Хлоридно-кальциево-натриевые рассолы с минерализацией, достигающей 300 г/л и более. Формирование таких рассолов характерно далеко не для всех массивов кристаллических пород, это уникальное явление. Типичные проявления этих рассолов известны в пределах Канадского щита, где они вскрыты различными горными выработками на многих месторождениях: в США (штат Мичиган) медные рудники Кальюмет и Гекла, Куинси, Републик, Моковк; в Канаде рудники Гринвуд, Стерджен, Мак-Интайр, Садбери, Томпсон, Йеллоунайф и др. [Frare, Fritz, 1982]. Анализы рассолов приведены в табл. 9.3, эти рассолы имеют очень высокую концентрацию кальция, достигающую 60 г/л и более, при этом содержание кальция растет пропорционально общей минерализации рассолов (рис. 9.1). Минерализация рассолов увеличивается с глубиной в основном за счет Cl, Ca, Na (рис. 9.2). Отношение Cl/Bг с ростом минерализации рассолов и концентрации в них кальция снижается до 150–100 (в морской воде ~300), а отношение rNa/rCl становится менее 0,85. Такие изменения этих соотношений дают повод многим исследователям [Frare, Fritz, 1982; Смирнов, 1978]

Таблица 9.3

Химические анализы рассолов Канадского щита и Мичиганского седиментационного бассейна, мг/л
[Frare, Fritz, 1984]

Компоненты	Рассолы Канадского щита			
	T-93*	S-138	S-144	YK-17
	глубина опробования, м			
	1500	1600	1650	1500
	температура, °C			
	18	22	21,5	22,5
Na	45000	18500	22000	32600
K	129	371	320	495
Ca	64000	63800	62000	57300
Mg	5100	23,5	48,0	920
Sr	1080	1440	1700	1640
Cl	207000	166200	168000	142000
Br	1760	1200	1530	1520
I	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	284	265	213	0,8
HCO ₃ ⁻	19	43,0	н.о.	< 2,0
SiO ₂	4,8	9,60	-	8,0
pH	5,0	6,8	6,90	5,55
Cl/Br	117,6	138,5	109,8	93,4
Формула химического состава	$M_{325} \frac{Cl_{199,5}}{Ca 57,3 Na 35,1 Mg 7,5}$	$M_{252} \frac{Cl_{199,6}}{Ca 79,6 Na 20,1}$	$M_{254} \frac{Cl_{199,5}}{Ca 76,2 Na 23,6}$	$M_{237} \frac{Cl_{199,5}}{Ca 65,5 Na 32,5}$

Таблица 9.3 (продолжение)

Компоненты	Рассолы Мичиганского седиментационного бассейна**	
	1	2
	глубина опробования, м	
	1670	-
	температура, °C	
	-	-
Na	29070	17500
K	11783	10000
Ca	97541	87500
Mg	12868	18750
Sr	3419	1875
Cl	268736	245672
Br	3760	3125
I	52	50
SO ₄ ²⁻	52	500
HCO ₃ ⁻	-	-
SiO ₂	-	-
pH	-	-
Cl/Br	71,2	78,6
Формула химического состава	$M_{428,6} \frac{Cl_{199,4}}{Ca 69,6 Na 16,7 Mg 9,4}$	$M_{385,4} \frac{Cl_{199}}{Ca 62,5 Mg 22,1 Na 10,9}$

Таблица 9.3 (окончание)

Компоненты		Рассолы Мичиганского седиментационного бассейна**		
		3	4	5
			глубина опробования, м	
		2380-2430	1007-1010	-
		температура, °C		
		-	-	-
Na		2281	21300	62520
K		1539	12100	2986
Ca		125583	94900	39820
Mg		5965	14700	7820
Sr		-	-	1140
Cl		255654	256000	194140
Br		2403	-	1590
I		4	-	9,7
SO ₄ ²⁻				170
HCO ₃ ⁻		1181	261	-
SiO ₂			-	-
pH			-	-
Cl/Br		106,3	-	122,1
Формула химического состава		M _{409,4} Cl _{199,3}	M ₃₉₉ Ca ₆₆ Mg ₁₇ Na ₁₃ K ₄	M _{310,8} Na _{49,7} Ca _{36,3} Mg _{11,8}

* Обозначение пунктов отбора рассолов: Т - Томпсон, S - Садбери, УК - Йеллоукайф; ** Анализы заимствованы из картотеки Л.С. Балашова.

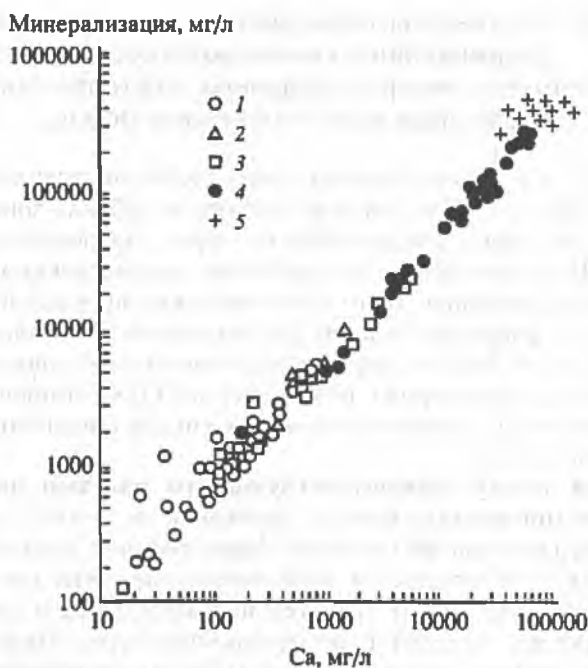


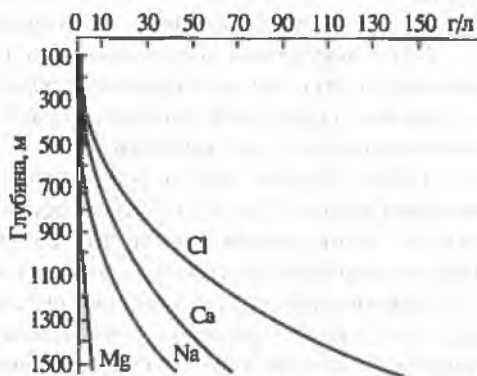
Рис. 9.1. Изменение содержания кальция в подземных рассолах Канадского кристаллического щита (1-4) и Мичиганского соленосного бассейна (5) в зависимости от их минерализации, по [Fгаре, Fritz, 1984]

Глубина залегания рассолов Канадского щита: 1 - <400 м; 2 - 400 + 600 м; 3 - 600 + 800 м; 4 - >800 м

считать, что первичная хлоридная основа рассолов сформировалась вследствие испарительного концентрирования морских вод в смежных седиментационных эвапоритовых бассейнах. С привлечением гидродинамического анализа развития системы геологических структур Канадского щита на этой основе сформулирована гипотеза о том, что рассолы Канадского кристаллического щита образовались в результате аллохтонного перетекания первичных рассолов, сконцентрированных в эвапоритовых бассейнах, из смежных седиментогенных структур (в частности, из Мичиганского бассейна).

Но при всей правдоподобности и обоснованности этой гипотезы остается неразрешенным вопрос: возможны ли в природе геохимические процессы формирования хлоридных рассолов, альтернативные процессам испарительного концентрирования морских вод в эвапоритовых бассейнах, и могут ли существовать ситуации, при которых формирование рассолов может быть связано с такими альтернативными геохимическими процессами?

Рис. 9.2. Обобщающая схема изменения концентраций Cl, Ca, Na, Mg в хлоридных рассолах Канадского кристаллического щита в зависимости от глубины их залегания (построено нами по материалам [Fгаре, Fritz, 1984])



9.2.2. Результаты термодинамического анализа формирования химического состава хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород

Такой анализ дал положительный ответ: альтернативные геохимические процессы существуют и действуют повсеместно в глубоких зонах земной коры, в том числе и в массивах кристаллических пород, подробнее см. в [Крайнов, Рыженко, 1997]. В соответствии с положениями, рассмотренными в начале этой главы, значимому проявлению таких геохимических процессов могут способствовать следующие граничные условия формирования подземных вод: 1) реализация в глубоких зонах земной коры определенных соотношений между взаимодействующими массами пород и подземных вод ($T:Ж$ -отношения); 2) степень закрытости (открытости) гидрогеохимических систем и величина парциального давления CO_2 в них (P_{CO_2}).

Соотношения между взаимодействующими массами пород и подземных вод ($T:Ж$ -отношения) являются функцией пористости (трещиноватости) пород и продолжительности времени формирования в них подземных вод. Высокие значения $T:Ж$ -отношения в гидрогеохимических системах означают переработку подземными водами значительных масс пород и длительное время формирования этих вод в гидрогеологических структурах. При этом оказалось, что при длительном формировании подземных вод и переработке ими значительных масс алюмосиликатных пород вполне достаточно кларковых концентраций хлора в этих породах для значительного накопления хлора в подземных водах и преобразования их в типичные хлоридные рассолы [Крайнов, Рыженко, 1997]. Установлено, что увеличение $T:Ж$ -отношений до 50–100 (а это реальные для глубоких зон земной коры соотношения) в закрытых (вне галогенных формаций) гидрогеохимических системах гарантированно обеспечивает формирование в них рассолов с минерализацией $n \cdot 10$ г/л (табл. 9.4, рис. 9.3).

Такое влияние $T:Ж$ -отношений на формирование хлоридных рассолов в алюмосиликатных породах усиливается концентрированием водной фазы в ходе вторичного минералообразования, происходящего при взаимодействии подземных вод с алюмосиликатными породами, поскольку такое вторичное минералообразование сопровождается разложением значительной массы воды на ее составляющие [Шварцев, 1975]. Так, при термодинамическом моделировании геохимических взаимодействий с кристаллическими породами (гранитами и пр.) было установлено, что при значениях $T:Ж$ -отношения, составляющих 50–100, в состав новообразующихся вторичных минералов выводится до 50% массы взаимодействующих с породами подземных вод.

При погружении подземных вод в гидрогеологические структуры и увеличивающейся степени их взаимодействия с новыми массами пород явления уменьшения массы растворителя многократно суммируются и в итоге возникает значительный гидрогеохимический эффект.

Таким образом, как и при испарительном концентрировании, рост минерализации водной фазы в глубоких зонах массивов кристаллических пород объясняется уменьшением количества молекул H_2O в водной фазе и соответственно концентрированием (по М.Г. Валяшко, сгущением). Так как источник вещества для формирования рассолов находится в самих породах, то химический состав рассолов зависит от состава вмещающих пород, эта зависимость усиливается с ростом $T:Ж$ -отношений в гидрогеохимических системах. Максимальное влияние

Таблица 9.4

Состав растворов, формирующихся в закрытой и открытой
(по CO_2) системах чистая вода-гранит при различных значениях T : Ж-отношений
(программа GIBBS, 25 °C)

Система		Отношение порода/вода	
	0,01	0,1	1,0
Формула химического состава			
Закрытая	$M_{0,06} \frac{\text{Si}57\text{HCO}_3\text{19SO}_4\text{19Cl5}}{\text{Na}98\text{Ca}2}$	$M_{0,15} \frac{\text{HCO}_3\text{35Cl}30\text{Si}24\text{SO}_4\text{11}}{\text{Na}97\text{Ca}3}$	$M_{0,47} \frac{\text{HCO}_3\text{80Cl}13\text{Si}5\text{SO}_4\text{2}}{\text{Na}93\text{Ca}7}$
Открытая	$M_{0,95} \frac{\text{HCO}_3\text{98SO}_4\text{1,7Cl}10,3}{\text{Na}99\text{Ca}0,3}$	$M_{2,1} \frac{\text{HCO}_3\text{90SO}_4\text{7Cl}_3\text{13}}{\text{Na}99\text{K}0,1}$	$M_{2,3} \frac{\text{SO}_4\text{53HCO}_3\text{15Cl}12}{\text{Na}99\text{K}0,1}$
Система		Отношение порода/вода	
	10	50	100
Формула химического состава			
Закрытая	$M_7 \frac{\text{Cl}163\text{HCO}_3\text{37}}{\text{Na}58\text{Ca}42}$	$M_{25} \frac{\text{Cl}190\text{HCO}_3\text{10}}{\text{Ca}70\text{Na}30}$	$M_{51} \frac{\text{Cl}196\text{HCO}_3\text{4}}{\text{Ca}80\text{Na}20}$
Открытая	$M_{12} \frac{\text{SO}_4\text{72Cl}27}{\text{Na}99\text{Ca}0,5}$	$M_{58} \frac{\text{SO}_4\text{67Cl}33}{\text{Na}97\text{Ca}2,7}$	$M_{83} \frac{\text{Cl}166\text{SO}_4\text{33}}{\text{Na}99\text{Ca}0,5}$

Таблица 9.5

Состав растворов, формирующихся в закрытых и открытых по CO₂ системах рассолы Cl–Na состава–гранит и рассол Cl–Mg состава–гранит, 25 °С, мг/л

Система	Система рассол Cl–Na состава–гранит		
	исходный состав	отношение порода/вода	
		0,1	1,0
		Формула химического состава	
Закрытая	$M_{310} \frac{Cl_{98,4}SO_4 1,6}{Na_{98}Ca 1}$	$M_{309} \frac{Cl_{98,3}SO_4 1,7}{Na_{97}Ca 2}$	$M_{307} \frac{Cl_{98,6}SO_4 1,4}{Na_{89}Ca 9}$
Открытая, $P_{CO_2} = 10^{-2}$ бар		$M_{311} \frac{Cl_{98,2}SO_4 1,6}{Na_{99,4}}$	$M_{314} \frac{Cl_{97,9}SO_4 2,0}{Na_{99,4}}$
Система	Система рассол Cl–Na состава–гранит		
	исходный состав	отношение порода/вода	
		10	100
		Формула химического состава	
Закрытая	$M_{310} \frac{Cl_{98,4}SO_4 1,6}{Na_{98}Ca 1}$	$M_{297} \frac{Cl_{99,7}}{Ca_{70}Na_{30}}$	$M_{397} \frac{Cl_{99,9}}{Ca_{95}Na_5}$
Открытая, $P_{CO_2} = 10^{-2}$ бар		$M_{340} \frac{Cl_{95}SO_4 4,9}{Na_{99,3}}$	$M_{543} \frac{Cl_{96,8}SO_4 3,2^*}{Na_{98,5}Ca_{1,4}}$

Таблица 9.5 (окончание)

Система	Система рассол Cl–Mg состава–гранит		
	исходный состав	отношение порода/вода	
		0,1	1,0
		Формула химического состава	
Закрытая	$M_{346,7} \frac{Cl_{99}}{Mg_{87}(Na+K)_{11}}$	$M_{348} \frac{Cl_{99,8}}{Mg_{85}Na_{12}Ca_3}$	$M_{370} \frac{Cl_{99,6}SO_4 1,6}{Mg_{63}Na_{27}Ca_9}$
Открытая, $P_{CO_2} = 10^{-2}$ бар		$M_{348} \frac{Cl_{99,8}}{Mg_{85}Na_{12}Ca_3}$	$M_{365} \frac{Cl_{99,6}}{Mg_{70}Ca_{27}}$
Система	Система рассол Cl–Mg состава–гранит		
	исходный состав	отношение порода/вода	
		10	100
		Формула химического состава	
Закрытая	$M_{346,7} \frac{Cl_{99}}{Mg_{87}(Na+K)_{11}}$	$M_{556} \frac{Cl_{99,6}}{Na_{83}Ca_{12}Mg_5}$	$M_{573} \frac{Cl_{99,9}}{Ca_{97}Na_3}$
Открытая, $P_{CO_2} = 10^{-2}$ бар		$M_{472} \frac{Cl_{97,3}}{Na_{99}}$	$M_{750} \frac{Cl_{99,2}^*}{Na_{97}}$

* Здесь представлен пересыщенный состав рассола, поскольку растворимость NaCl в рассолах гораздо меньше (350–400 г/кг).

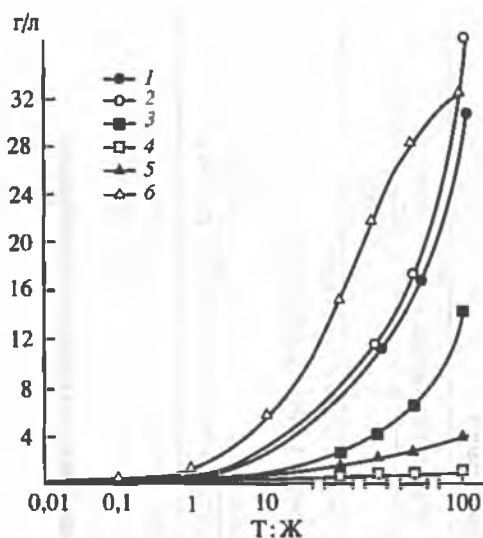


Рис. 9.3. Изменение концентраций Cl, Ca, Na в водной фазе системы чистая вода–гранит по результатам термодинамического моделирования геохимических процессов в зависимости от принятых Т:Ж-отношений и закрытости (открытости, $P_{CO_2} = 10^{-3,4}$) системы при 25 °С

Изменения концентраций: 1–2 – Cl (1 – в закрытой системе, 2 – в открытой системе); 3–4 – Ca (3 – в закрытой системе, 4 – в открытой системе); 5–6 – Na (5 – в закрытой системе, 6 – в открытой системе)

такого состава пород на геохимический облик рассолов свойственно закрытым гидрогеохимическим системам, в которых вне действия других граничных условий Т : Ж-отношения обеспечивают наибольшую разницу в геохимическом эффекте от взаимодействия

подземных вод с различными петрографическими типами вмещающих пород [Рыженко, Крайнов, 2001]. Так, при увеличении Т : Ж-отношений в кислых алюмосиликатных породах в закрытых гидрогеохимических системах формируется следующий геохимический ряд: $HCO_3\text{-Cl-Na} \rightarrow Cl\text{-Na} \rightarrow Cl\text{-Na-Ca}$, а в ультраосновных силикатных породах – $HCO_3\text{-Cl-Mg} \rightarrow Cl\text{-Na-Mg}$. В железомagneзистых породах древних щитов формируются Cl-Na-Mg рассолы, приобретающие высокую концентрацию магния из этих пород, типичный пример – рассолы в Криворожском железорудном бассейне, который изучал В.И. Соболев (1984).

Важнейшее свойство взаимодействий между породами и водой в закрытых гидрогеохимических системах заключается в том, что эти взаимодействия могут обеспечить только такую минерализацию хлоридных рассолов, которая не может превышать 100–150 г/л (табл. 9.4).

Термодинамическая открытость гидрогеохимических систем и значение P_{CO_2} . Влияние этого граничного условия (вне галогенных формаций) имеет два основных геохимических следствия: *первое* заключается в нивелировке зависимости геохимического типа рассолов от петрографического состава вмещающих пород, *второе* – в формировании гораздо большего (сравнительно с закрытыми системами) диапазона минерализации хлоридных рассолов. Действительно, в открытых гидрогеохимических системах с ростом в них P_{CO_2} , вне зависимости от петрографического состава кристаллических пород, геохимическая эволюция рассолов сводится к образованию однообразного ряда рассолов только натриевого состава (см. табл. 9.4, 9.5). Формируются два вида геохимической эволюции таких натриевых рассолов. Первый вид – при увеличении Т : Ж-отношений и снижении P_{CO_2} в гидрогеохимических системах: при максимальных значениях Т : Ж ($10 \div 100$) и минимальных P_{CO_2} ($10^{-3,4} \div 10^{-2}$ бар) образуется сульфатно-хлоридный тип натриевых рассолов, трансформирующийся при увеличении минерализации и значений Т : Ж в ряд $SO_4\text{-Cl-Na} \rightarrow Cl\text{-}SO_4\text{-Na} \rightarrow Cl\text{-Na}$. Второй вид формируется на фоне первого при увеличении P_{CO_2} в гидрогеохимической системе. Так, увеличение P_{CO_2} до $10^{-1}\text{-}1,0$ бар означает трансформацию Cl-Na рассолов в высококарбонатные в соответствии с рядом: $Cl\text{-Na} \rightarrow Cl\text{-}HCO_3\text{-Na} \rightarrow HCO_3\text{-Cl-Na}$. Чем меньше значения Т : Ж в гидрогеохимической системе

кристаллических пород и больше в ней P_{CO_2} , тем сильнее состав результирующих растворов сдвигается в сторону повышения концентрации HCO_3^- в воде, тем больше вероятность формирования HCO_3^-Cl-Na вод (подробнее об этом см. в следующем разделе).

Другое важное свойство открытых гидрогеохимических систем – гораздо больший диапазон минерализации натриевых рассолов, формирующихся при взаимодействии с породами. В открытых по CO_2 системам нарастание минерализации и хлоридности их водных фаз с ростом $T:Ж$ -отношений происходит интенсивнее и имеет гораздо больший градиент (рис. 9.3). Особенно активно минерализация водной фазы увеличивается в системах кристаллические породы–вода при высоких значениях P_{CO_2} ($10^{-2} + 10^0$ бар) и максимальных значениях $T:Ж$ (около 50–100). При термодинамическом моделировании взаимодействий гранит–вода в таких открытых системах значения минерализации высококарбонатных $Cl-Na$ рассолов достигают 250–350 г/л. Подчеркнем, что в открытых по CO_2 гидрогеохимических системах высокоминерализованные высококальциевые рассолы при геохимических взаимодействиях порода–вода получить нельзя, при больших значениях P_{CO_2} такие рассолы при любых исходных составах растворов могут иметь только чисто натриевый состав (табл. 9.5).

Из этих новых представлений следуют важные выводы о генезисе хлоридных рассолов в глубоких зонах массивов кристаллических пород. Выяснилось, что широко распространенные в массивах кристаллических пород $Cl-Na-Ca(Mg)$ менее минерализованные рассолы (до 100–150 г/л) и экзотические значительно более минерализованные ($> 250-350$ г/л) $Cl-Na-Ca$ и $Cl-Ca-Na$ рассолы отдельных щитов могут представлять собой различные генетические типы. Это следует из положения о том, что высококальциевые рассолы при взаимодействиях порода–минерализованная вода могут формироваться только в закрытых гидрогеохимических системах, и такие взаимодействия могут обеспечить минерализацию рассолов, не превышающую 100–150 г/л (табл. 9.4). Рассолы с большей минерализацией при взаимодействиях порода–вода могут: а) формироваться только в открытых гидрохимических системах и б) иметь только натриевый состав.

Таким образом, менее минерализованные $Cl-Na-Ca$ рассолы первого геохимического типа могут образовываться в закрытых гидрогеохимических системах кристаллических пород за счет содержащихся в них кларковых концентраций хлора при взаимодействии с инфильтрационными водами и при отсутствии внешних источников хлора в виде древних и современных морских вод, а также рассолов древних седиментационных бассейнов. Минерализации рассолов, полученные в результате моделирования и достигающие нескольких десятков г/л, и их геохимические типы достаточно точно соответствуют геохимическим свойствам природных рассолов первого типа. Это объясняет повсеместное и закономерное распространение таких рассолов в глубоких зонах практически всех кристаллических щитов.

Что касается экзотических высокоминерализованных рассолов второго геохимического типа, характеризующихся высокой концентрацией кальция, то их формирование нельзя объяснить только геохимическим взаимодействием инфильтрационных маломинерализованных вод с кристаллическими породами даже при самых высоких значениях $T:Ж$. Как было сказано, высококальциевые рассолы с такой минерализацией при взаимодействии с кристаллическими породами формироваться не могут – при таких взаимодействиях высокоминерализованные рассолы могут иметь только чисто натриевый состав и формироваться

только в открытых гидрогеохимических системах при высоких значениях P_{CO_2} . Поэтому для формирования максимально минерализованных высококальциевых рассолов (второго геохимического типа) необходимо существование внешнего источника первичных седиментационных рассолов. Так, для Канадского щита таким источником является Мичиганский бассейн, в недрах которого содержатся различные геохимические типы инфильтрационных и седиментационных рассолов с различной минерализацией, их анализы приведены в табл. 9.3. Из данных, приведенных в таблице, следует, что эти рассолы геохимически аналогичны тем рассолам, которые содержатся в кристаллических породах Канадского щита. Более того, расположение фигуративных точек этих рассолов на графиках зависимостей между различными геохимическими свойствами рассолов свидетельствует о их геохимическом и генетическом единстве (рис. 9.1). При этом специально подчеркнем, что геохимическая эволюция исходных высокоминерализованных рассолов любого химического состава (Cl-Na, Cl-Mg) в закрытых гидрогеохимических системах кислых (гранитоидных) кристаллических пород всегда направлена в кальциевую сторону, и такие многообразные по катионному составу исходные рассолы в конечном итоге всегда приобретают чисто Cl-Ca состав (табл. 9.5).

9.3. Причины разделения геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов по кальциевому и содовому (карбонатному) направлениям

9.3.1. Введение в проблему

В подземной гидросфере достаточно четко выделяются два основных направления геохимической эволюции хлоридно-натриевой составляющей рассолов по кальциевому и карбонатному направлениям. Еще с работ В.А. Сулива (1946) известно разделение минерализованных вод и рассолов нефтегазоносных структур на хлоридно-кальциевые и гидрокарбонатные. В результате геохимических исследований подземных вод наиболее глубоких структур (не только нефтегазоносных) выявлены следующие геохимические особенности этих основных направлений геохимической эволюции рассолов.

Кальциевое направление эволюции – первичная Cl-Na (Cl-Na-Mg) составляющая рассолов трансформируется в рассолы Cl-Na-Ca, Cl-Ca-Na, Cl-Ca-Mg и даже Cl-Ca геохимических типов. Минерализация таких рассолов может достигать максимальных для подземной гидросферы величин (~300–750 г/л). При высоких концентрациях кальция и хлора (> 200 и 250–350 г/л соответственно) такие рассолы в ходе геохимической эволюции сохраняют лишь минимальные концентрации натрия и магния (обычно от нескольких г/л до 20–30 г/л). Геохимическая эволюция этих рассолов в породах происходит таким образом, что увеличение их минерализации приводит к направленному росту соотношений $2mCa^{2+} > mHCO_3^- + 2mCO_3^{2-}$ что приводит к осаждению из них карбонатных и сульфатных анионов – рассолы приобретают чисто Cl-Na-Ca, Cl-Ca-Na состав при минимальных концентрациях карбонатных и сульфатных анионов ($n \cdot 100$ мг/л). При формировании кальциевых рассолов направленно снижается их pH – в наиболее кальциевых и минерализованных рассолах pH уменьшается до 4 и менее.

Максимальное распространение такие рассолы имеют в древних (особенно палеозойских) седиментационных артезианских бассейнах, содержащих гало-

генные формации, а также в сопредельных с ними массивах кристаллических пород. Такая парагенетическая ассоциация типична для рассолов Мичиганского бассейна и сопредельного с ним Канадского щита. В пределах России характерными структурами, содержащими подобные кальциевые рассолы, являются Ангаро-Ленский бассейн и сопредельные с ним бассейны Восточной Сибири (Тунгусский и др.), а за пределами России – Припятский бассейн (Белоруссия), бассейны Цехштейна (Германия, Польша), Миссисипский бассейн, бассейн Парадокс (США). При значительных геотермических градиентах кальциевые рассолы формируются и в более молодых (даже альпийских) структурах (например, Солтон-Си в Калифорнии). К этому же кальциевому типу относятся рассолы, разгружающиеся в морских бассейнах (рассолы впадины Атлантик в Красном море, а также субмаринные термы Тихого, Индийского и Атлантического океанов).

Содовое (карбонатное) направление эволюции – первичная Cl-Na составляющая рассолов трансформируется в менее минерализованные (минерализация $n \cdot 10$ г/л) высококарбонатные рассолы Cl-Na, Cl-HCO₃-Na и HCO₃-Cl-Na геохимических типов. Характерными особенностями таких рассолов, резко отличающимися их от кальциевого типа, являются: чрезвычайно высокая концентрация HCO₃⁻ + CO₃²⁻, достигающая 30 г/л и более, а также минимальное содержание кальция ($n \cdot 100$ мг/л) и обычно SO₄²⁻. Геохимическая эволюция этих рассолов в породах сопровождается направленным ростом соотношения $mHCO_3^- + 2mCO_3^{2-} > 2mCa^{2+}$. Важными геохимическими особенностями карбонатных рассолов являются повышение в них концентрации CO₂ с глубиной и парагенетическая ассоциация HCO₃⁻ + CO₂ при увеличении глубины их формирования. Рассолы содового (карбонатного) типа наиболее распространены в седиментационных структурах альпийской зоны – краевых прогибах и межгорных впадинах, особенно нефтегазоносных.

В России к таким структурам относится, например, система Предкавказских бассейнов (Восточно-Предкавказский, Азово-Кубанский и пр.), а за пределами России – Западно-Туркменский, Ассам-Араканский, Камбейский и пр., а также многие Западно- и Южно-Американские бассейны. Подобные содовые (карбонатные) рассолы и минерализованные воды формируются также в пределах массивов кристаллических пород в альпийской зоне складчатости (массивы Большого и Малого Кавказа), а также в Чешском массиве, Центрально-Французском массиве, массивах западных штатов США, типичная разновидность таких минерализованных вод – углекислые Cl-HCO₃-Na и HCO₃-Cl-Na воды. Они могут находиться и формироваться как в парагенетической ассоциации с рассолами в смежных седиментационных бассейнах, так и вне такой парагенетической ассоциации за счет только автохтонных процессов. В пределе содовое (карбонатное) направление геохимической эволюции минерализованных подземных вод завершается формированием высокощелочных вод HCO₃-Cl-Na состава с максимальными значениями pH (до 12 и более). Особенно активно образование таких высокощелочных вод реализуется при разгрузке высококарбонатных (с ранее накопленными концентрациями HCO₃⁻) подземных вод в верхние водоносные горизонты, характеризующиеся минимальным (атмосферным) парциальным давлением $P_{CO_2} = 10^{-3.4}$ бар.

Таким образом, мы имеем две резко выраженные геохимические ветви (направления) формирования химического состава минерализованных вод и рассолов в глубоких структурах земной коры – кальциевую-кислую и карбонатную-щелочную. Направленность геохимической эволюции рассмотрен-

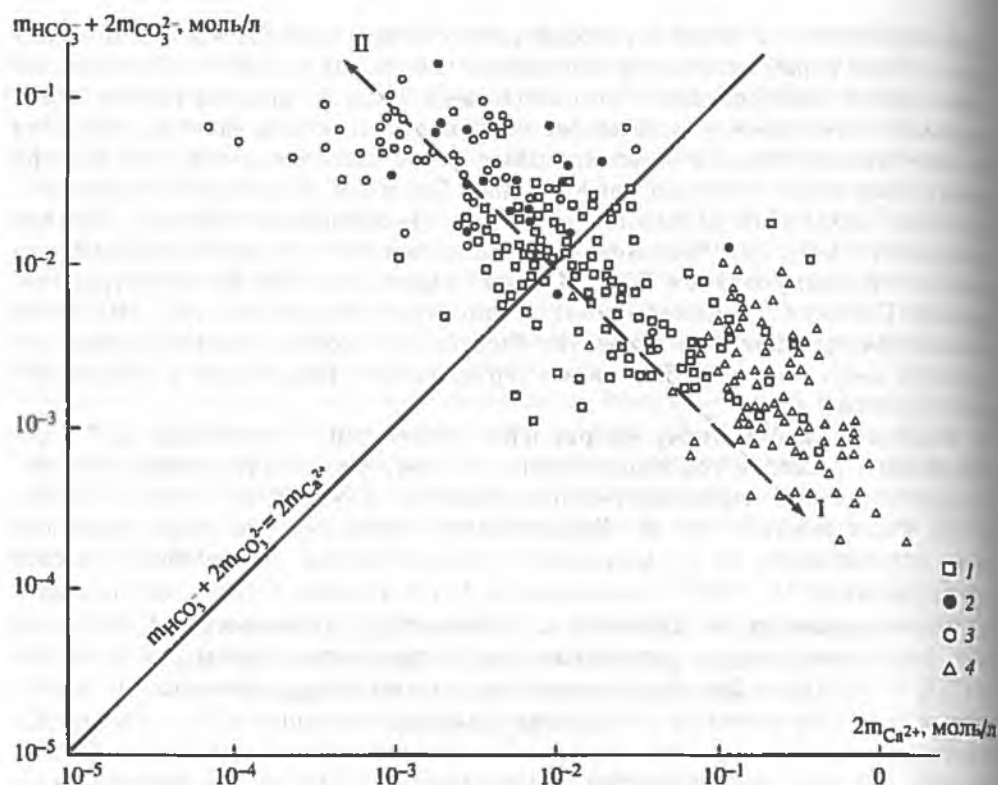


Рис. 9.4. Положение фигуративных точек подземных вод альпийских артезианских бассейнов на диаграмме Харди-Эгстера $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2m\text{Ca}^{2+}$ (использованы данные по химическому составу подземных вод Западно-Туркменского, Северо-Крымского, Предкавказского, Куринского, Северо-Сахалинского, Камбейского бассейнов)

Химический состав минерализованных подземных вод и рассолов: 1 – Cl-Na ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} < 5\%$ мг-эquiv.); 2 – Cl-Na ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > 5\%$ мг-эquiv.); 3 – Cl- HCO_3^- , HCO_3^- -Cl-Na; 4 – Cl-Na-Ca, Cl-Ca-Na. Направление геохимической метаморфизации подземных вод: I – кальциевое; II – содовое (карбонатное)

ных геохимических типов рассолов, формирующихся в глубоких структурах земной коры, хорошо видна на диаграмме, предложенной в 1979 г. Л.А. Харди и Х.П. Эгстером (рис. 9.4). На этой диаграмме отчетливо выражена разная направленность геохимической эволюции кальциевых и содовых (карбонатных) рассолов в земной коре и нарастание геохимической удаленности между ними.

Ранее к решению этой проблемы наиболее близко подошел М.Г. Валяшко, по классификации которого кальциевые рассолы должны быть отнесены к так называемому хлоридному типу, а содовые – к карбонатному (в его классификации имеется еще один геохимический тип вод – сульфатный, к которому относятся морская вода и ее испарительные производные). Генетическая классификация рассолов, созданная М.Г. Валяшко (1962), хорошо описывает геохимическую эволюцию испарительно концентрирующихся поверхностных минерализованных вод и рассолов, но она менее пригодна для подземных вод, на формирование состава которых гораздо больше влияют геохимические взаимодействия с вмещающими породами.

Между тем эта проблема распадается на две составляющие: первая – выяснение условий и процессов, приводящих к увеличению концентрации кальция в рассолах и определяющих формирование так называемых хлоридных кальциевых бескарбонатных кислых рассолов, вторая – выявление условий и геохимических процессов, ведущих к увеличению концентрации HCO_3^- в минерализованных водах и рассолах и способствующих их трансформации в высококарбонатные бескальциевые щелочные воды, т.е. необходимо установить те условия и геохимические процессы, которые приводят к образованию взаимоисключающих соотношений $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} \gg 2m\text{Ca}^{2+}$ при формировании хлоридных рассолов.

Оказалось, что разнонаправленная геохимическая эволюция рассолов происходит в результате действия всего двух граничных условий – соотношения между взаимодействующими массами пород и подземных вод (Т : Ж-отношений) и степени закрытости–открытости гидрогеохимических систем по CO_2 .

9.3.2. Результаты определения оптимальных граничных условий, необходимых для реализации различных направлений геохимической эволюции минерализованных вод и рассолов

Граничные условия геохимической эволюции хлоридных рассолов по кальциевому направлению. К настоящему времени сформирован достаточно высокий, основанный на классических представлениях М.Г. Валяшко (1962), И.К. Зайцева (1958 и др.), уровень знаний о геохимических процессах, составляющих основу формирования высококальциевых рассолов в седиментационных эвапоритовых бассейнах (см. главу 8).

Эти положения имеют подтверждения в реальных гидрогеологических и геохимических ситуациях. Действительно, распространение кальциевых рассолов в природных гидрогеологических структурах тесно связано как с явлениями галогенеза, так и со степенью доломитизации карбонатных пород. Подчеркнем, что поскольку доломитизация пород – кинетически медленный и соответственно длительный геологический процесс [Крайнов и др., 1986], то высокоминерализованные кальциевые рассолы известны преимущественно в древних палеозойских эвапоритсодержащих структурах (типичны в этом отношении Ангаро-Ленский, Припятский и другие древние гидрогеологические бассейны). Исключение составляют некоторые мезозойско-кайнозойские структуры, в которых благодаря высокой температуре взаимодействия первичных магниевых рассолов с карбонатными породами кальциевые рассолы имеют более молодой возраст. Отметим, что при увеличении P_{CO_2} в открываемых седиментационных гидрогеохимических системах процесс доломитизации прекращается, а вместо кальциевых рассолов в результате взаимодействия с карбонатными породами формируются натриевые рассолы.

Сейчас стало ясно, что увеличение содержания кальция в рассолах седиментационных бассейнов, как и процессы, ведущие к росту концентрации кальция в рассолах массивов кристаллических пород, связаны общностью граничных условий их реализации – они наиболее активно протекают в закрытых по CO_2 гидрогеохимических системах порода–вода при увеличивающихся в них Т : Ж-отношениях. Термодинамическим моделированием геохимических процессов как в седиментационных, так и в кристаллических гидрогеохимических системах

установлено, что закрытость систем по CO_2 всегда означает: а) предохранение водной фазы от увеличения в ней концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ б) интенсификацию перехода кальция в водную фазу по сравнению с переходом в нее натрия и особенно магния. В итоге формируются хлоридные воды существенно кальциевого состава с высоким значением отношения $2m\text{Ca}^{2+}/(m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-})$. Поэтому взаимодействия любых геохимических типов подземных вод в закрытых по CO_2 гидрогеохимических системах гранит-вода при росте в них Т:Ж-отношений всегда означают метаморфизацию этих вод в кальциевые рассолы.

Ранее в таблицах 9.4 и 9.5 мы приводили те геохимические ряды геохимических типов рассолов, которые формируются в закрытых и открытых по CO_2 гидрогеохимических системах при увеличении в них соотношения между взаимодействующими массами пород и подземных вод. Из этих материалов прежде всего видна разнонаправленность геохимической эволюции рассолов по кальциевому (в закрытых системах) и натриевому (в открытых системах) направлениям. В итоге результирующие растворы закрытой системы чистая вода-гранит формируют хлоридно-кальциевый состав, а растворы открытой – хлоридно-натриевый. Аналогичные геохимические последствия имеют взаимодействия любых других геохимических типов рассолов с гранитными породами в закрытой системе. Так, материалы, представленные в табл. 9.5, показывают, что при взаимодействиях в закрытых по CO_2 гидрогеохимических системах гранит-вода Cl-Na и Cl-Mg рассолы трансформируются в типичные Cl-Ca рассолы. Установлено, что при таких взаимодействиях интенсивность перехода кальция в результирующие растворы оказывается настолько значительной, что при Т:Ж-отношении, равном 10, концентрация кальция в рассолах достигает уже тех значений, которые устанавливаются в наиболее минерализованных Cl-Ca рассолах. В результате из Cl-Na и Cl-Mg рассолов формируется чисто Cl-Ca рассолы с очень высокой минерализацией, которая еще больше увеличивается с ростом Т:Ж-отношений.

Граничные условия геохимической эволюции хлоридных рассолов по карбонатному (содовому) направлению. Основным граничным условием увеличения концентрации HCO_3^- в любых геохимических типах рассолов является термодинамическая (и геологическая) открытость по CO_2 их гидрогеохимических систем. В реальных гидрогеохимических ситуациях существует прямая связь между содержанием CO_2 в подземных водах и количеством HCO_3^- , которое обеспечивают вмещающие породы, для поддержания равновесных соотношений между указанными компонентами. Это было показано термодинамическим моделированием геохимических процессов в системах карбонатные породы-Cl-Na растворы различной минерализации, результаты моделирования представлены в табл. 9.6 и на рис. 9.5. Из этих материалов следует, что чем больше CO_2 поступает в подземные воды, тем выше в них должны быть равновесные концентрации HCO_3^- . Такой рост содержания HCO_3^- оказывает обратное действие на возможную концентрацию кальция в подземных водах, поэтому высококарбонатные воды всегда малокальциевые. В природных ситуациях имеются два основных источника CO_2 для гидрогеохимических систем: а) поступление эндогенной (метаморфической) CO_2 и б) разложение органических веществ, особенно углеводородного ряда. Поэтому геохимическая эволюция хлоридной составляющей рассолов по карбонатному направлению свойственна двум основным видам гидрогеологических структур – альпийским (седиментационным и кристаллическим) структурам, а также структурам, породы и водная фаза которых обогащены

Таблица 9.6

Химический состав растворов, формирующихся при взаимодействиях карбонатная порода—растворы NaCl в открытых гидрогеохимических системах, мг/л (программа GIBBS, 25 °С, Т : Ж = 100)

Компоненты и показатели	Исходная минерализация раствора NaCl 1 г/л		
	P_{CO_2} в открытой системе, бар		
	$10^{-3,4}$	10^{-2}	10^{-1}
К	12,1	14,5	25,4
Na	7357	8966	16783
Ca	24	1,84	1,24
Mg	0,44	0,03	0,02
SO ₄	0,05	0,02	0,13
HCO ₃ +CO ₃	177	3782	24400
Cl	11345	11345	11345
pH	8,45	8,38	8,15
2mCa ²⁺	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
mHCO ₃ ⁻ + 2mCO ₃ ²⁻	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	0,40
Формула химического состава	$M_{19} \frac{Cl99HCO_3 0,9}{Na99,5}$	$M_{24} \frac{Cl84HCO_3 16}{Na99}$	$M_{52} \frac{HCO_3 55Cl145}{Na99}$
Состав компонентов твердой фазы	Пирит, кварц, кальцит, доломит		
Компоненты и показатели	Исходная минерализация раствора NaCl 100 г/л		
	P_{CO_2} в открытой системе, бар		
	$10^{-3,4}$	10^{-2}	10^{-1}
К	5	55	59
Na	30577	31496	35864
Ca	481	22	4
Mg	8,02	0,36	0,06
SO ₄	0,013	0,006	0,01
HCO ₃ +CO ₃	57	134	12200
Cl	47862	47862	48216
pH	7,86	7,85	7,80
2mCa ²⁺	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
mHCO ₃ ⁻ + 2mCO ₃ ²⁻	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,20
Формула химического состава	$M_{79} \frac{Cl99}{Na98Ca1,8}$	$M_{80} \frac{Cl99,8HCO_3 0,2}{Na99,8}$	$M_{96} \frac{Cl87,4HCO_3 12,6}{Na99,9}$
Состав компонентов твердой фазы	Пирит, кварц, кальцит, доломит		

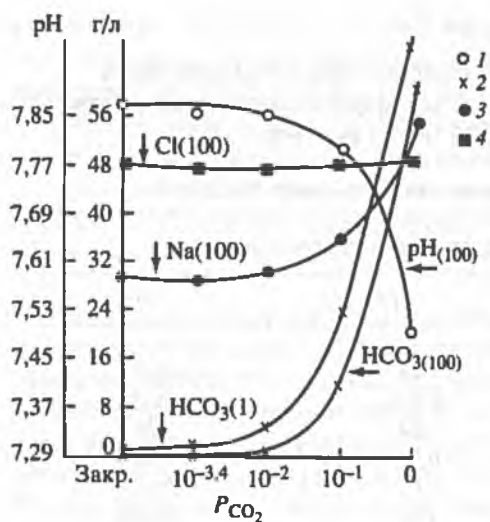


Рис. 9.5. Изменение pH и концентраций HCO₃⁻, Na, Cl в водной фазе закрытой и открытой по CO₂ систем раствор CI-Na состава-карбонатная порода по результатам термодинамического моделирования геохимических процессов, происходящих в этих системах при T:Ж = 100 (программа GIBBS; 25 °C). Показано изменение pH и концентраций компонентов в водной фазе систем по мере роста P_{CO₂} от 10^{-3,4} до 1 бар

Изменение pH и концентраций компонентов: 1 - pH; 2 - HCO₃⁻; 3 - Na; 4 - Cl. Цифра у символа или показателя означает заданные концентрации раствора NaCl

органическим веществом углеводородного ряда (нефтегазоносным структур-рам). Увеличение концентрации CO₂ в водной фазе открытых гидрогеохимических систем всегда создает соотношение $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} > 2m\text{Ca}^{2+}$, которое увеличивается с ростом минерализации этих водных фаз. Важнейшая особенность открытых по CO₂ гидрогеохимических систем заключается в том, что в них всегда - вне зависимости от первичного генезиса хлоридной составляющей (седиментационного или инфильтрационного) и петрографического состава вмещающих пород - геохимическая эволюция хлоридной водной фазы направлена в натриевую сторону, а их хлоридная составляющая всегда имеет Cl-Na состав. Соотношения между анионами Cl⁻ и HCO₃⁻ в этой водной фазе в свою очередь определяются соотношениями между P_{CO₂} и T : Ж-отношениями в реальных гидрогеохимических системах. При высоких T : Ж-отношениях и низких P_{CO₂} формируются малокарбонатные Cl-Na воды, а при увеличении P_{CO₂} и снижении T : Ж-отношений происходит эволюция химического состава рассолов в соответствии с рядом Cl-Na → Cl-HCO₃-Na → HCO₃-Cl-Na. Из изложенного понятны условия формирования чисто высококарбонатных (содовых) вод HCO₃-Na состава. Это прерогатива открытых по CO₂ гидрогеохимических систем, характеризующихся высокими значениями парциального давления P_{CO₂} при низких T : Ж-отношениях.

В терминах гидрогеологии это означает, что необходим продолжительно существующий и мощный источник углекислоты при высокой гидродинамической активности гидрогеологических структур, снижающей в них величину T : Ж-отношения. Таким образом, соотношения между хлоридностью и карбонатностью рассолов в открытых гидрогеохимических системах определяются достаточно простыми зависимостями - чем больше P_{CO₂} в гидрогеохимической системе и чем меньше в ней T : Ж-отношения, тем большими оказываются значения $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} > 2m\text{Ca}^{2+}$, тем сильнее геохимическая эволюция рассолов направлена в сторону метаморфизации Cl-Na основы рассолов в их Cl-HCO₃-Na и даже в HCO₃-Cl-Na разности.

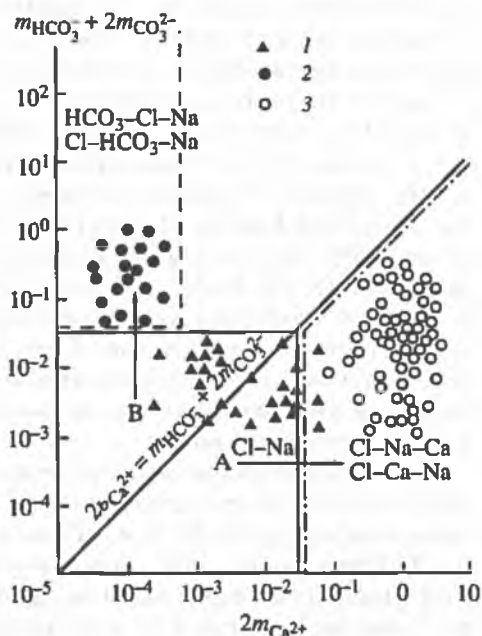
Такая векторная направленность на рис. 9.6 обозначена стрелкой Б. Обратим внимание на соответствие направленности геохимической эволюции природных

подземных вод на рис. 9.4 и эволюции моделируемых растворов, представленной на рис. 9.6. Как показано на этих рисунках, векторная удаленность фигуративных точек содового направления метаморфизации подземных вод от нейтральной линии может быть чрезвычайно значительной. Наибольшее удаление характерно для подземных вод нефтегазоносных структур в альпийской тектономагматической зоне, где в условиях высокой обогащенности пород и водной фазы органическим веществом, а также высоких геотермических градиентов формируются $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и даже $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ воды с концентрацией $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$, достигающей $n \cdot 10$ г/л (Северо-Сахалинский бассейн, бассейны западных штатов США). Новизна не в установлении этого факта – он известен и очевиден, а в количественной оценке явления роста концентрации HCO_3^- в подземных водах в условиях увеличивающегося парциального давления P_{CO_2} в гидрогеохимических системах. Действительно, рост P_{CO_2} в гидрогеохимической системе порода-вода до 1 бар приводит к увеличению концентрации HCO_3^- в результирующих растворах до 60 г/л. Но это редко реализуемые или мало реальные для гидрогеологических структур парциальные давления CO_2 , более реальными надо считать значения $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2} + 10^{-1}$ бар. При таких величинах парциального давления получены характерные для реальных подземных вод (равновесные) концентрации карбонатов, составляющие 10–20 г/л.

Подобная эволюция в конечном итоге может привести к формированию высокощелочных вод (рН до 12), когда происходит термодинамическая и гидрогеологическая открываемость к атмосфере гидрогеохимических систем с ранее накопленными концентрациями HCO_3^- (табл. 4.2). Геохимическая суть этого явления заключается в трансформации ранее накопленных в подземных водах концентраций HCO_3^- по схемам диспропорционирования $2\text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ и последующем гидролизе ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$). Эти процессы были детально рассмотрены в разделе 4.1.4.

Рис. 9.6. Положение различных типов результирующих растворов, полученных при термодинамическом моделировании процессов в закрытых и открытых по CO_2 системах рассолы Cl-Na-Ca , Cl-Na состава – карбонатные породы на диаграмме $2m_{\text{Ca}^{2+}} - m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$

Типы результирующих растворов: 1 – Cl-Na , 2 – $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, 3 – Cl-Na-Ca , Cl-Ca-Na ; границы полей преобладания различных типов растворов. Направление метаморфизации Cl-Na вод: А – по кальциевому направлению, Б – по содовому направлению



9.4. Причины геохимического разнообразия углекислых подземных вод в массивах кристаллических пород

9.4.1. Введение в проблему

При относительно однообразном силикатном составе пород кристаллических массивов в них формируются разнообразные геохимические типы холодных и термальных углекислых вод. Такое разнообразие особенно характерно для структур зоны альпийского тектономагматизма, в них наиболее значимы высококарбонатные $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (так называемые содовые) углекислые воды, широко распространены $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ ("соляно-щелочные") углекислые воды, гораздо меньше представлены $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$ ("глауберовые") углекислые воды. Эти геохимические типы являются наиболее глубинными представителями вертикальной геохимической зональности углекислых вод – хлоридного, сульфатного и карбонатного видов, их типичные анализы представлены в табл. 9.7.

Если по каждому элементу подсчитать коэффициент концентрирования элементов в углекислых водах, как отношение $K = [\% \text{ в минерализации воды} / \text{кларковые концентрации в породе}]$, то получим, что Na концентрируется в них в $n \cdot 10$ раз, а Cl, S, C – в $n \cdot 10^2$ раз. Таким образом, на границе системы углекислая вода–порода с ростом минерализации водной фазы происходит сильнейшее увеличение концентраций анионогенных компонентов, что приводит к значительному несоответствию соотношений компонентов в составе углекислых вод и вмещающих пород. Это несоответствие является причиной дискуссий о происхождении различных компонентов углекислых вод. Наиболее спорен вопрос о происхождении хлоридных вод и вероятных источниках в них Cl^- .

Ранее существовали гипотезы о эндогенном происхождении хлоридности углекислых вод в массивах кристаллических пород, но сейчас они всерьез уже не воспринимаются. Высокую концентрацию Cl^- (уже при нескольких г/л Cl^-) в подземных водах (в целом) массивов кристаллических пород чаще связывают с комплексом геохимических процессов, среди которых важнейшими считаются процессы, связанные с аллохтонным переносом Cl^- из галогенных формаций или минерализованных хлоридных вод из смежных седиментационных бассейнов [Frare et al., 1984; Saline waters..., 1987].

Но во многих массивах кристаллических пород углекислые воды с высокой концентрацией Cl^- формируются вне влияния галогенных формаций и морских вод (Большой Кавказ, Малый Кавказ, Памир, Чешский массив и др.), поэтому с позиций аллохтонного происхождения объяснить их формирование невозможно. В разделе 9.2. было показано, что автохтонные гипотезы, объясняющие формирование хлоридных углекислых вод взаимодействиями в системе порода–вода, достаточно перспективны. Было показано, что высокая концентрация Cl^- в водах массивов кристаллических пород ($n \cdot 10$ г/л) может быть обеспечена взаимодействиями гранит–вода при высоких отношениях масс взаимодействующих пород и подземных вод.

Здесь мы продолжим рассмотрение тех принципиальных положений о геохимической эволюции подземных вод в массивах кристаллических пород, которые изложены в разделах 9.2 и 9.3. Сделаем несколько вводных замечаний.

1. Ущербность гидрогеологических дискуссий о формировании хлоридных углекислых вод в массивах кристаллических пород заключалась в том, что генезис хлоридности этих вод рассматривался вне связи с формирова-

Таблица 9.7

Химический состав (мг/л) углекислых вод различных видов в кристаллических породах

Состав	Вид зональности			
	хлоридный			
	локализация источника воды			
	Центральный массив, Франция, ист. Шусси; 1	Невада, США, Стимбоут-Спринг; 2	Б. Кавказ, Тырны-Ауз, скв. 104; 3	Б. Кавказ, Кароби
Температура, °С	54,7	89,2	13	8
Li	5,5	5,7	280,8	20
Rb	-	1,2	-	2,0
Cs	-	1,9	-	4,35
K	92,9	71,0	3380	170
Na	1705	653		1430
Mg	8,4	0,8	48	95
Ca	36,0	5,0	155,5	310
F	4,6	1,8	4,4	-
Cl	1718	865	4934	2030
SO ₄	126,6	100	440,3	-
HCO ₃	1722	305	3451	2290
CO ₂	651	125	1793	500
SiO ₂	117	293	119	-
pH	6,55	7,9	6,3	6,3
Формула химического состава	$M_{5,6} \frac{Cl64HCO_3 36}{Na 92,8 K 3 Ca 2,2}$	$M_{5,3} \frac{Cl77HCO_3 16}{(Na+K)99}$	$M_{13,1} \frac{Cl168HCO_3 28}{(Na+K)72}$	$M_{6,9} \frac{Cl160HCO_3 40}{(Na+K)75 Ca 17 Mg 28}$
2mCa ²⁺	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,0155
mHCO ₃ ⁻	0,0282	0,005	0,056	0,0375

Таблица 9.7 (продолжение)

Состав	Вид зональности				
	хлоридный			сульфатный	
	локализация источника воды				
	Б. Кавказ, В. Баксан	Памир, Гарм-Чашма	М. Кавказ, Исти-Су	Чешский массив, Врждло; 4	Чешский массив, Марианские Лазни; 4
Температура, °C	16	60,5	54	72,2	7,0
Li	18,5	—	—	3,1	4,58
Rb	1,5	—	—	—	—
Cs	2,6	—	—	—	—
K	76,0	75,0	270	117,6	46,3
Na	1637	607,4	2008	1713	2588
Mg	115	81,6	26,6	44,0	92,5
Ca	407	157,6	156,5	128,7	148
F	—	2,5	—	6,2	0,3
Cl	1360	400	1180	617,9	857,8
SO ₄	306	171,9	739,1	1702	2945
HCO ₃	2724	1692	3002	2152	1770
CO ₂	400	285,3	600	375	—
SiO ₂	—	102	292	71,1	45,5
pH	6,6	6,78	6,7	6,6	6,11
Формула химического состава	$M_{7,0} \frac{\text{HCO}_3 50 \text{Cl} 43}{(\text{Na} + \text{K}) 72 \text{Ca} 19 \text{Mg} 9}$	$M_{3,6} \frac{\text{HCO}_3 65 \text{Cl} 27 \text{SO}_4 8}{\text{Na} 62 \text{Ca} 18 \text{Mg} 15 \text{K} 4}$	$M_{7,1} \frac{\text{HCO}_3 50 \text{Cl} 34}{\text{Na} 89 \text{Ca} 8}$	$M_{6,6} \frac{\text{SO}_4 40 \text{HCO}_3 40 \text{Cl} 20}{\text{Na} 84 \text{Ca} 7 \text{Mg} 4}$	$M_{9,5} \frac{\text{SO}_4 47 \text{HCO}_3 35 \text{Cl} 18}{\text{Na} 87 \text{Ca} 6 \text{Mg} 6 \text{K} 1}$
$2m\text{Ca}^{2+}$	0,0203	$7,86 \cdot 10^{-3}$	$7,81 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$
$m\text{HCO}_3^-$	0,0447	0,0277	0,0492	0,0353	0,0454

Таблица 9.7 (окончание)

Состав	Вид зональности			
	сульфатный		карбонатный	
	локализация источника воды			
	М. Кавказ, Джермук	М. Кавказ, Личк (Лернадзор)	Чешский массив, Лоуни 1; 4	Чешский массив, Лоуни 2; 4
Температура, °C	62	15	39	27,6
Li	1,2	—	74	17,5
Rb	—	—	—	—
Cs	—	—	—	—
K	100	1920	450	165
Na	1056	—	4140	4345
Mg	62	118	99,3	96,1
Ca	178	196	53,7	30,1
F	0,4	—	3,3	3,3
Cl	373,2	852	710	700,1
SO ₄	769,5	1480	0,8	9,9
HCO ₃	2208	3050	11770	11560
CO ₂	473	—	1738	1087
SiO ₂	64	250	39	31,2
pH	6,9	6,3	6,3	6,8
Формула химического состава	$M_{4,9} \frac{\text{HCO}_3 58 \text{SO}_4 26 \text{Cl} 22}{(\text{Na} + \text{K}) 73 \text{Ca} 14 \text{Mg} 8 \text{K} 4}$	$M_{7,9} \frac{\text{HCO}_3 48 \text{SO}_4 30 \text{Cl} 22}{(\text{Na} + \text{K}) 81 \text{Ca} 9 \text{Mg} 8}$	$M_{17,3} \frac{\text{HCO}_3 90 \text{Cl} 19}{\text{Na} 84 \text{K} 5}$	$M_{17,1} \frac{\text{HCO}_3 90 \text{Cl} 19}{\text{Na} 90 \text{Mg} 4}$
$2m\text{Ca}^{2+}$	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$9,78 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$m\text{HCO}_3^-$	0,0362	0,05	0,193	0,190

Примечания. 1 – [Иванов, Невраев, 1964], 2 – [White et al., 1973], 3 – [Гуревич, Овчинников, 1958], 4 – [Pačes, 1974]

нием других геохимических типов углекислых вод. Между тем в массивных кристаллических породах мы имеем дело с системой различных геохимических типов углекислых вод, связанных генетически. Невозможно понять генезис какого-либо геохимического типа углекислых вод вне изучения всей системы. Но при таком системном подходе мы неминуемо входим в противоречие между разнообразием геохимических типов углекислых вод, составляющих систему, и однообразием состава вмещающих пород. Это побуждает нас полагать, что причину разнообразия состава углекислых вод надо искать в различных граничных условиях формирования этих вод в схожих по составу породах.

2. Предварительный анализ гидрогеологических, гидродинамических и геотермических условий формирования углекислых вод в кристаллических щитах показал, что комплекс таких граничных условий не столь велик. Он включает: а) отношение между массами взаимодействующих пород и подземных вод ($T : Ж$ -отношение), увеличивающееся по мере погружения подземных вод в гидрогеологических структурах, по мере снижения интенсивности водообмена и увеличения продолжительности взаимодействия водной и минеральной фаз;

б) парциальное давление CO_2 , влияющее на концентрации CO_2 и HCO_3^- в подземных водах; в) температуру, являющуюся следствием геотермического состояния недр или их геотермической истории. В этом разделе на основе методов термодинамического моделирования геохимических процессов в системах гранит-вода проанализируем влияние указанных граничных условий на формирование различных геохимических типов углекислых вод и попытаемся ответить на следующие вопросы:

– могут ли углекислые хлоридные и сульфатные минерализованные воды сформироваться в кристаллических породах без привлечения внешних источников хлора и серы? Если это возможно, то какие концентрации Cl^- и SO_4^{2-} могут обеспечить геохимические взаимодействия в системе углекислая вода-кристаллические породы при значениях $T : Ж$ -отношения, P_{CO_2} и температуры, характерных для глубоких гидрогеологических структур в массивах кристаллических пород;

– как формируются высококарбонатные (содовые) HCO_3^-Na углекислые воды, каковы граничные условия их образования в кристаллических щитах?

– почему сульфатные углекислые воды менее всего распространены в комплексе углекислых вод, формирующихся в кристаллических массивах. Могут ли формироваться такие воды в кристаллических породах вне влияния сульфидной и сульфатной минерализации?

– в чем причины возникновения различных видов геохимической зональности углекислых вод в массивах кристаллических пород?

В качестве эмпирической основы нами использованы: а) результаты изучения химического состава и геохимических условий формирования углекислых вод в кристаллических массивах различных регионов бывш. СССР (Большой Кавказ, Малый Кавказ, Памир, Забайкалье); б) результаты обобщения материалов по химическому составу и геохимическим условиям формирования углекислых вод в различных структурах западных штатов США, Чехии, Франции. Подробно результаты этих исследований приведены в специальной статье [Крайнов, Рыженко, 2002].

9.4.2. Общие геохимические свойства углекислых вод и гидрогеологические представления о их формировании

Температура углекислых вод, формирующихся в изучавшихся нами массивах кристаллических пород, в большинстве случаев ограничена 70 °С, более высокая температура углекислых вод вне районов современного магматизма – явление достаточно редкое. Для таких систем углекислых вод характерны следующие геохимические и гидрогеологические особенности.

1. Каждый вид вертикальной геохимической зональности углекислых вод – вертикального (сверху вниз) изменения состава, завершающегося формированием определенного типа вод, – имеет особые ряды изменения химического состава при увеличении глубины формирования.

Хлоридный вид зональности заключается в закономерной вертикальной трансформации углекислых вод при увеличении их минерализации в соответствии со следующим рядом: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Cl-Na} \rightarrow \text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$. Концентрация хлора в водах нижних геохимических зон увеличивается до нескольких граммов на литр. Это наиболее распространенный вид вертикальной зональности углекислых вод в зонах проявления альпийского тектономагматизма.

Сульфатный тип зональности представляет следующий ряд: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Cl-Na}$. Он распространен ограниченно, его типичные проявления характерны только для отдельных структур Чешского массива (Карловы Вары, Марианские Лазне и др.) и некоторых массивов Малого Кавказа (Джермук, Нижнее Исти-Су и др.). Концентрация SO_4^{2-} в наиболее сульфатных водах достигает 2–3 г/л. Во многих случаях такая зональность формируется в структурах с повышенным геотермическим градиентом, ее наиболее сульфатные разности в той или иной степени термальны (табл. 9.7).

Карбонатный тип зональности – двучленный: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$, но характеризуется резким увеличением концентрации HCO_3^- , достигающей 10 г/л SO_4^{2-} . Классические примеры такой зональности известны в отдельных структурах Чешского массива (Лоуни), а также Центрального массива Франции (Виши и др.).

Направленность геохимической эволюции углекислых вод в рассмотренных видах вертикальной зональности хорошо видна на диаграмме $2m\text{Ca}^{2+} - m\text{HCO}_3^-$ (рис. 9.7), следующей из принципа Харди–Эгстера [Hardie, Eugster, 1970; Драйвер, 1985; Крайнов, Швец, 1992]. На этой диаграмме наблюдается закономерное расположение различных геохимических типов углекислых вод, что отражает следующие особенности их геохимической эволюции в гранитоидных породах. При увеличении минерализации углекислые воды постоянно сохраняют соотношение $2m\text{Ca}^{2+} < m\text{HCO}_3^-$ (все точки составов находятся слева от линии $2m\text{Ca}^{2+} = m\text{HCO}_3^-$), а это означает, что формирование химического состава углекислых вод происходит по содовому типу за счет увеличения $\text{HCO}_3\text{-Na}$ составляющей [Hardie, Eugster, 1970; Крайнов и др., 1999].

В свою очередь внутри этого содового типа химический состав углекислых вод формируется по двум направлениям. Направление I определяется увеличением концентраций SO_4^{2-} и Cl^- и трансформацией маломинерализованных $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод в более минерализованные $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$ воды. Это направление соответствует формированию хлоридного и сульфатного типов геохимической зональности. Направление II

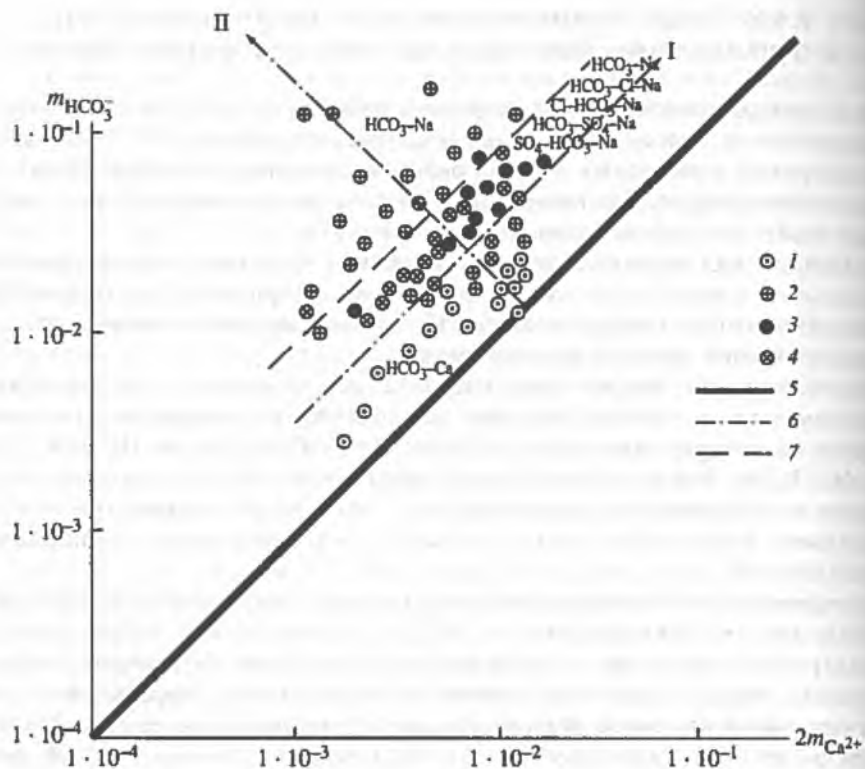


Рис. 9.7. Положение различных геохимических типов углекислых вод массивов кристаллических пород на диаграмме $2m_{Ca^{2+}} - m_{HCO_3^-}$ (учтены содержания компонентов, превышающие 10 экв.%)

Типы углекислых вод: 1 - HCO_3-Ca ; 2 - HCO_3-Na ; 3 - $Cl-HCO_3-Na$ и $HCO_3-Cl-Na$; 4 - SO_4-HCO_3-Na и HCO_3-SO_4-Na ; 5 - линия равенства $2m_{Ca^{2+}} - m_{HCO_3^-}$; 6 - направление увеличения концентраций Cl^- и SO_4^{2-} (I) и HCO_3^- (II); 7 - линия, ограничивающая точки составов вод сульфатного и хлоридного типов

определяется ростом собственно карбонатной составляющей углекислых вод и трансформацией HCO_3-Ca вод в высококарбонатные высокоминерализованные содовые HCO_3-Na воды. Это anomальное направление увеличения минерализации углекислых вод соответствует формированию их карбонатной зональности.

2. Изотопные исследования однозначно показывают, что растворитель (H_2O) углекислых холодных и термальных вод в массивах кристаллических пород имеет метеорное инфильтрационное происхождение. Обычные значения $\delta^{18}O$ и δD в таких водах приближаются соответственно к значениям $-(9 \div 10\text{‰})$ и -70‰ , что определяет их закономерное расположение в координатах $\delta^{18}O - \delta D$ на прямой Крейга, характеризующей концентрирование метеорных вод [White, 1968; Природные изотопы..., 1975; Гуцало, 1997]. Ни в одной из проб углекислых вод из зон тектонических нарушений не установлены значения $\delta^{18}O$ и δD , которые характеризовали бы присутствие вод эндогенного ювенильного (мантийного, магматического) происхождения [Гуцало, 1997]. Следовательно, причины увеличения минерализации углекислых вод надо искать в модели сгущения подземных вод.

3. Содержание углекислоты в углекислых водах кристаллических пород изменяется в зависимости от их температуры: оно максимально (до нескольких г/л) в холодных водах и минимально (300–700 мг/л) в термальных. Углекислый газ резко преобладает среди других компонентов газового состава этих вод (90–100 об. %), он поступает в гидрогеохимические системы углекислых вод извне и может иметь различное происхождение. По данным изотопных измерений в глубоких зонах массивов кристаллических пород в зонах альпийского тектономагматизма CO_2 чаще имеет эндогенное или термометаморфическое происхождение [Гуцало, 1997].

Для решения нашей задачи происхождение углекислоты не столь принципиально. Более важно следующее: во-первых, значения P_{CO_2} непосредственно влияют на взаимодействия в системе порода–вода, определяя состав и массу твердого вещества, переходящего в водную фазу; во-вторых, согласно изотопным исследованиям, поступающая в гидрогеохимическую систему углекислота является основным источником растворенных карбонатных и гидрокарбонатных ионов в водной фазе системы.

4. Изотопные исследования также показывают, что гидрогеологические системы углекислых вод являются длительно действующими. По радиоуглеродным, гелий-аргоновым и другим определениям возраст углекислых вод таких систем достигает нескольких десятков тысяч лет.

Таким образом, мы имеем дело с длительно действующими гидрогеохимическими системами углекислых вод инфильтрационного генезиса и глубинным источником углекислоты. Важно, что в большинстве объектов, информация о которых использована для верификации результатов моделирования, гидрогеохимические системы этих вод достигают равновесного состояния по наименее растворимым, преимущественно силикатным соединениям (каолиниту, другим глинистым минералам), а также по оксидам железа и алюминия (гематиту, гитцбситу) и не достигают равновесного состояния по более растворимым соединениям (карбонатам и др.).

9.4.3. Изменение химического состава водной фазы моделируемой системы гранит–вода в зависимости от $T : Ж$ -отношений, P_{CO_2} и температуры

Анализ этих изменений выполнен по аналогичной диаграмме $2m\text{Ca}^{2+} - m\text{HCO}_3^-$ (рис. 9.8), на которую ранее (рис. 9.7) были нанесены составы реальных геохимических типов углекислых вод. Фактические данные моделирования приведены на диаграмме, представленной на рис. 9.8. На этой диаграмме составы, полученные в результате моделирования, формируют закономерные векторы, соответствующие влиянию различных граничных условий.

Влияние изменения соотношений между массами взаимодействующих породы и воды ($T : Ж$ -отношения). Анализ рис. 9.8 и 9.9 показывает, что рост $T : Ж$ -отношений приводит к значительному увеличению минерализации водной фазы и концентраций в ней хлоридов и сульфатов ($n \cdot 10^2$ г/л).

Из анионов в равновесных растворах наибольший рост концентраций при увеличении $T : Ж$ -отношения присущ Cl^- , причем величина $T : Ж$ -отношения влияет несравнимо больше, чем другие граничные факторы – парциальное давление CO_2 и температура (рис. 9.10). Поэтому вне зависимости от концентрации CO_2 в подземных водах и температуры их движение в глубокие зоны массивов

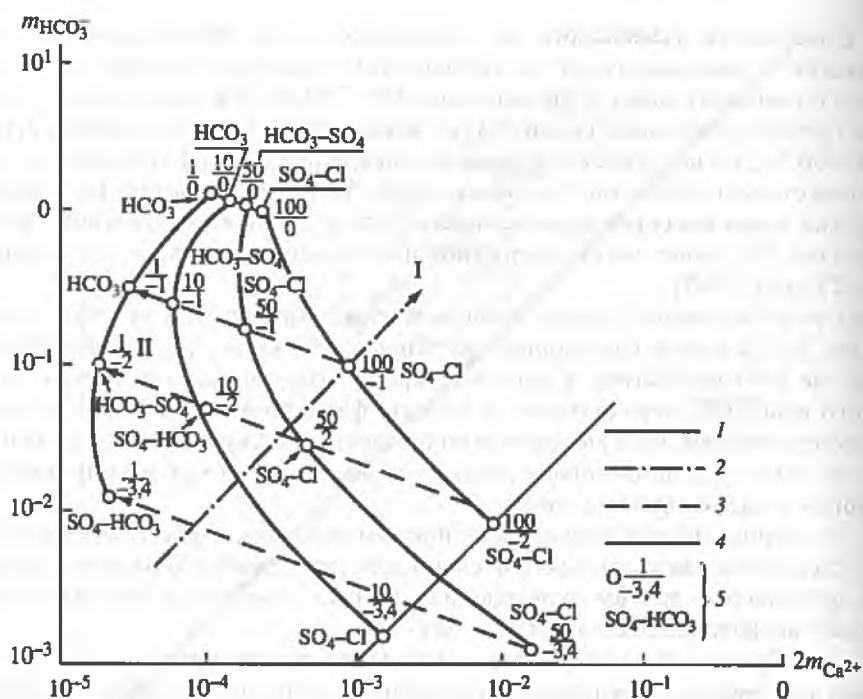


Рис. 9.8. Положение фигуративных точек растворов, полученных при термодинамическом моделировании взаимодействий в системе гранит-вода, на диаграмме

1 - линия, соединяющая фигуративные точки составов при постоянных величинах отношения Т:Ж = 1, 10, 50 и 100; 2 - направление увеличения концентраций SO_4^{2-} и Cl^- в водных растворах (I); 3 - направление увеличения концентрации HCO_3^- в водных растворах (II); 4 - линия равенства $2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-}$; 5 - характеристики фигуративных точек составов: над чертой - значение отношения Т:Ж, под чертой - $\lg P_{\text{CO}_2}$, рядом указан анионный состав

кристаллических пород при снижении гидродинамической активности всегда будет иметь следствием рост концентрации хлоридов. Важное значение при этом имеет и рассмотренное в разделе 9.2 разложение воды на составляющие при вхождении их в новообразующиеся при взаимодействиях порода-вода гипергенные минералы (особенно силикатные). Следовательно, формирование хлоридных углекислых вод в глубинных зонах гидрогеологических структур в массивах кристаллических пород должно быть закономерным и неперменным явлением, подробнее оно рассмотрено в разделе 9.2.

Влияние парциального давления CO_2 . В разделе 9.3. показано, что открываемость гидрогеохимической системы по CO_2 всегда ведет к формированию натриевых вод различного анионного состава. Сейчас это положение наглядно подтвердилось, см. рис. 9.8, где видно, что, во-первых, чем меньше Т : Ж-отношения и больше P_{CO_2} задаваемые в системе, тем больше состав результирующих растворов сдвигается в сторону увеличения концентрации HCO_3^- и тем больше вероятность формирования чисто гидрокарбонатно-натриевых растворов; во-вторых, наоборот, чем больше задаваемые величины Т : Ж и чем меньше становится P_{CO_2} , тем больше вероятность формирования максимально минерализованных хлоридных растворов. Иными словами, генетическими условиями формирования HCO_3^- -Na растворов является сочетание низких значений Т : Ж-отношения

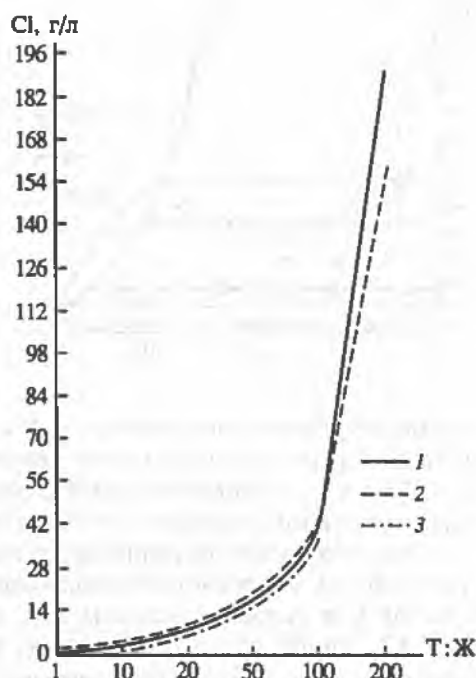
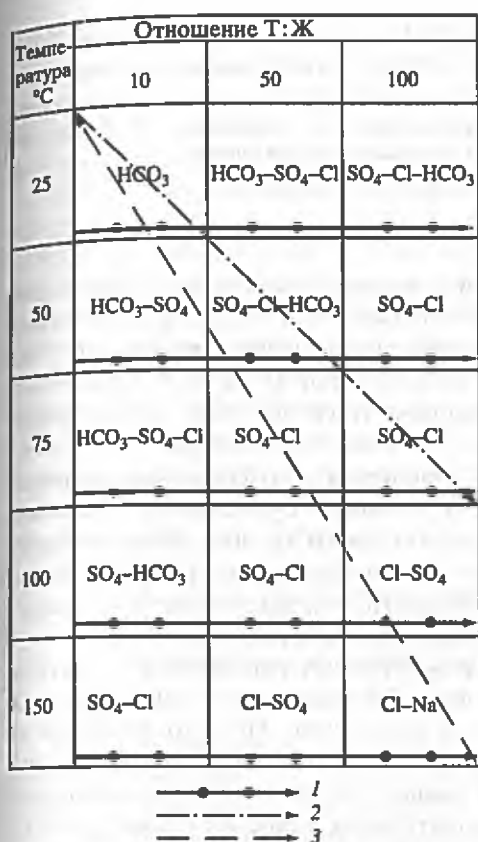


Рис. 9.9. Направление изменения химического состава растворов в системе Т:Ж-температура
1 - Cl; 2 - SO₄; 3 - HCO₃

Рис. 9.10. Изменение концентрации Cl⁻ в водной фазе моделируемой системы гранит-вода
в зависимости от P_{CO_2} и температуры

1 - при 25 °C и $\lg P_{CO_2} = -(3,4 \pm 2,0)$; 2 - при 25 °C и $\lg P_{CO_2} = -1,0$; 3 - при 100 °C и $\lg P_{CO_2} = -1,0$

и высоких значений P_{CO_2} (рис. 9.9). При этом при больших P_{CO_2} сближаются результаты, полученные при различных величинах Т : Ж (см. рис. 9.8, где наблюдается стягивание точек составов при высоких P_{CO_2} в левом верхнем углу диаграммы). Это означает главенство высоких значений P_{CO_2} в системе Т : Ж- P_{CO_2} и нивелировку действия Т : Ж-отношений при высоких величинах P_{CO_2} . Мы выполнили термодинамическое моделирование до значений $P_{CO_2} = 1$ бар. В реальных же гидрогеохимических системах углекислых вод парциальное давление CO₂ может быть и выше (до 10 бар и более) [Páces, 1974], следовательно, установленное нами влияние P_{CO_2} может проявляться в них еще эффективнее.

Влияние температуры подобно действию Т : Ж-отношений, но оно интенсивнее и контрастнее. Рост температуры приводит к более глубокому взаимодействию водного раствора с минералами кристаллической породы. Поэтому с увеличением температуры химический состав водной фазы активно эволюционирует в сторону образования SO₄-Cl-Na и Cl-Na растворов (рис. 9.9), при

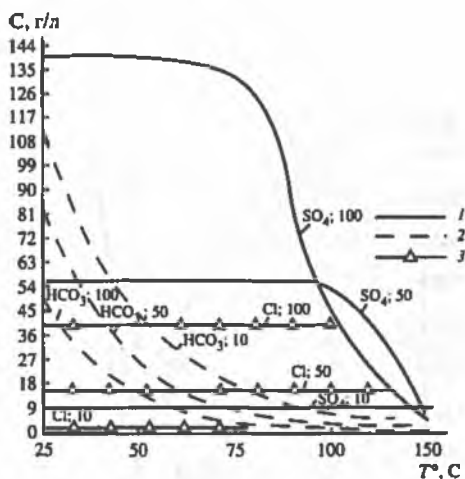


Рис. 9.11. Изменение концентрации SO_4^{2-} , HCO_3^- и Cl^- в водной фазе моделируемой системы гранит-вода в зависимости от температуры и принятых Т:Ж-отношений (указаны у каждой линии)

1 - SO_4^{2-} ; 2 - HCO_3^- ; 3 - Cl^-

чем с ростом температуры увеличение Т:Ж-отношения и P_{CO_2} гораздо больше воздействует на концентрацию SO_4^{2-} , чем на концентрации Cl^- и HCO_3^- (рис. 9.11). Причины этого понятны: концентрация Cl^- с ростом температуры практически не изменяется, а высокая концентрация HCO_3^- не может существовать в высоко-

температурных водных растворах. В отличие от Cl^- и HCO_3^- , накопление которых в водном растворе обусловлено преимущественно одним фактором (величиной Т:Ж для Cl^- и парциальным давлением CO_2 для HCO_3^-), накопление SO_4^{2-} требует одновременного увеличения Т:Ж-отношений, P_{CO_2} и температуры.

Таким образом, формирование сульфатных водных растворов есть результат глубокой переработки вмещающих пород при увеличении температуры до 70–100 °С в условиях высоких P_{CO_2} и Т:Ж-отношений. Но в то же время на рис. 9.12 видно, что дальнейшее увеличение концентрации SO_4^{2-} с ростом температуры невозможно. При температуре свыше 70–100 °С в слабощелочной среде происходит окислительно-восстановительная трансформация сульфатной серы в сульфидную. В результате при приближении к 100 °С резко снижается Eh (от –200 до –500 мВ) и в составе равновесной минеральной ассоциации появляется пирит. Это согласуется с положениями работы [Рыженко, 1981].

Следовательно, пиритизация пород, часто наблюдающаяся в очагах разгрузки сульфатных углекислых термальных вод, является скорее следствием их минералообразующей деятельности, а не причиной увеличения сульфатности вод (как предполагали некоторые специалисты). Трансформация сульфатной серы в сульфидную объясняет и чисто Cl-Na состав высокотемпературных углекислых терм, широко распространенных в районах современного магматизма [Кононов, 1983].

Подведем итоги результатам моделирования взаимодействий в системе гранит-вода при заданных граничных условиях.

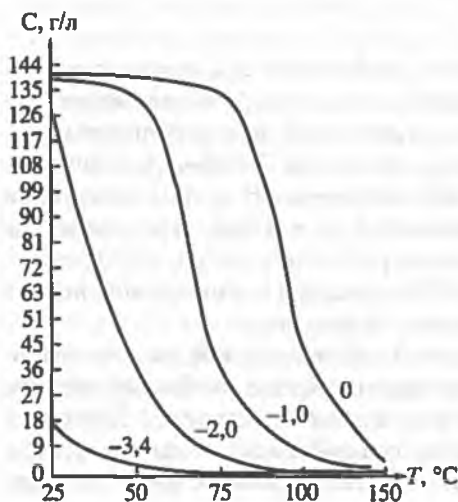


Рис. 9.12. Изменение концентрации SO_4 в водной фазе моделируемой системы гранит-вода в зависимости от температуры и $\lg P_{\text{CO}_2}$ (у кривых указаны величины, принятые при моделировании)

1. В открытых по CO_2 системах формируются растворы, постоянно характеризующиеся высоким соотношением $2m\text{Ca}^{2+} < m\text{HCO}_3^-$, эволюция таких растворов с ростом минерализации происходит по так называемому содовому типу. По катионному составу эти растворы всегда являются натриевыми, а их анионный состав изменяется в зависимости от $T : Ж$ -отношения, P_{CO_2} и температуры.

2. Растворы, формирующиеся в открытых по CO_2 гидрогеохимических системах, могут быть хлоридными, гидрокарбонатными и сульфатными. Наиболее просты условия роста концентрации Cl^- – увеличение отношения $T : Ж$. Главный параметр, изменяющий концентрацию HCO_3^- в водной фазе, – парциальное давление CO_2 . Относительная концентрация HCO_3^- и ее значимость растут при увеличении P_{CO_2} и уменьшаются при росте $T : Ж$ -отношения в системе.

3. Наиболее сложный комплекс условий необходим для повышения концентрации SO_4^{2-} – увеличение $T : Ж$ -отношения, P_{CO_2} и особенно температуры. Наиболее эффективно одновременное увеличение температуры и P_{CO_2} (рис. 9.12). Но это возможно только до температуры 100°C , по достижении которой SO_4 -Na растворы трансформируются в Cl -Na сульфидные растворы из-за восстановления сульфатной серы до сульфидной.

9.4.4. Генезис основных геохимических типов углекислых вод в массивах кристаллических пород по результатам термодинамического моделирования взаимодействий в системе гранит–вода

1. Как ни странно, но наиболее простые условия необходимы для формирования хлоридных вод. Оно является функцией только $T : Ж$ -отношения, т.е. характера трещиноватости (пористости) пород, гидродинамической активности структур и продолжительности формирования в них углекислых вод. При этом в зависимости от соотношения между $T : Ж$ и P_{CO_2} будут формироваться различные соотношения между концентрациями Cl^- и HCO_3^- в реальных гидрогеохимических системах. Высокие значения означают высокую вероятность образования HCO_3 - Cl -Na вод, а уменьшение P_{CO_2} при росте $T : Ж$ -отношения означает увеличение вероятности формирования все более хлоридных вод Cl - HCO_3 -Na типа. Движение системы к минимальным величинам P_{CO_2} имеет следствием формирование чисто Cl -Na и даже Cl -Ca-Na вод, как это отмечено на древних щитах, не имеющих поступления CO_2 в гидрогеохимические системы [Крайнов, Рыженко, 1997].

Таким образом, для объяснения формирования хлоридных углекислых вод в массивах кристаллических пород нет необходимости всегда привлекать внешние источники из смежных галогенных формаций, современных или палеоморских бассейнов, хотя в определенных гидрогеогических ситуациях влияние таких концентрированных источников хлора может быть геохимически вполне значимым [Кононов, 1983].

Из изложенного понятны и условия формирования высококарбонатных (содовых) вод HCO_3 -Na состава. Для их образования необходимы высокое P_{CO_2} и низкое $T : Ж$ -отношения. В терминах гидрогеологии это означает необходимость существования продолжительно действующего источника углекислоты при высокой гидродинамической активности геологических структур, снижающей величину $T : Ж$ -отношения.

Наконец, формирование сульфатных углекислых вод вне сульфидной и сульфатной минерализации требует сложного и многофакторного сочетания гидро-

геологических условий. Для их формирования необходимы сочетание высокого $T : Ж$ -отношения (т.е. высокая степень взаимодействия пород и вод), высокой температуры и поступление CO_2 . Такое многофакторное сочетание благоприятных условий характерно только для отдельных структур в зонах альпийского тектономагматизма, характеризующихся значительными глубинами формирования углекислых вод или высокими геотермическими градиентами (Чешский массив, отдельные структуры Малого Кавказа). Формирование таких сульфатных углекислых вод не требует дополнительных источников серы в виде сульфидов в породах. Наоборот, сульфидные (пирит) образования, часто известные в очагах разгрузки высокотермальных вод, могут являться результатом минералообразующей деятельности таких вод при увеличении их температуры всего до $70-100^\circ C$ вследствие окислительно-восстановительной трансформации сульфатной серы в сульфидные формы.

2. Из анализа результатов моделирования понятны и гидрогеологические причины формирования различных видов геохимической зональности углекислых вод в массивах кристаллических пород. Хлоридный вид зональности формируется в результате увеличения $T : Ж$ -отношения в системе порода-вода. Гидрогеологически это означает увеличение глубины формирования углекислых вод в гидрогеологических структурах и снижение их гидродинамической активности при слабых ($Cl-Na$ воды) или мощных ($HCO_3-Cl-Na$ воды) источниках углекислоты. Температурный фактор в этом случае не имеет существенного значения. Действительно, в этом виде зональности углекислые воды обычно имеют низкую ($< 25^\circ C$) температуру, хотя в районах с повышенным геотермическим градиентом они могут приобретать и различную термальность (системы Исти-Су, Багырсах на Малом Кавказе, термы в районах современного магматизма) [Кононов, 1983].

Карбонатный вид зональности формируется в гидродинамически активных гидрогеологических структурах при низких $T : Ж$ -отношениях и мощных источниках углекислоты (высокие значения P_{CO_2}). И, наконец, менее распространенный сульфатный тип геохимической зональности углекислых вод является многофакторным. Для формирования этого вида зональности помимо увеличения $T : Ж$ -отношений и высоких величин P_{CO_2} необходимо еще действие температурного фактора. Таким образом, сумма гидрогеологических условий для реализации этого вида зональности должна включать увеличение глубины формирования углекислых вод в геологических структурах при снижении их гидродинамической активности, мощном потоке CO_2 и высоком геотермическом градиенте. Действительно, наиболее термальные углекислые воды часто имеют резко выраженный сульфатный или гидрокарбонатно-сульфатный состав (классические примеры – источники Карловых Вар в Чешском массиве, Джермук и Нижний Исти-Су на Малом Кавказе).

Таким образом, проблема разнообразия геохимических типов углекислых вод в однородных по минералогическому и петрографическому составу породах кристаллических массивов решается с позиций влияния различных граничных параметров ($T : Ж$ -отношение, P_{CO_2} , температура) на геохимические процессы в системе порода-вода.

Разумеется, мы не смогли ответить на все дискуссионные вопросы о генезисе состава углекислых вод. Имеются и некоторые противоречия между нашими модельными построениями и наблюдаемыми фактами. Например, сульфатные воды Марианских Лазней в Чешском массиве имеют температуру $7-10^\circ C$ (см. табл. 9.7). С позиции нашей модели мы можем объяснить это, только предположив, что гидрогеохимическая система этих вод прошла ранее высокотемпературную стадию, а их высокую сульфатность можно считать своеобразной "памятью" этой стадии.

9.5. Геохимический анализ формирования инверсионной зональности подземных вод в глубоких горизонтах седиментационных структур.

Причины образования опресненных высококарбонатных инверсионных вод

9.5.1. Введение в проблему

Суть явления геохимической инверсии подземных вод заключается в том, что в глубоких горизонтах земной коры происходит смена высокоминерализованных (минерализация $100-250$ г/л) высококальциевых кислых рассолов на гораздо менее минерализованные (минерализация менее 35 г/л) щелочные высококарбонатные воды $Cl-HCO_3-Na$ и даже $HCO_3-Cl-Na$ состава. Такие высококарбонатные инверсионные воды в глубоких структурах являются поисковым признаком на углеводороды, а в ряде структур с ними связано формирование месторождений фтора, мышьяка, сурьмы и других низкотемпературных месторождений аниогенных элементов.

Инверсионные воды обладают совершенно уникальным составом, самое примечательное в них – чрезвычайно высокая концентрация карбонатных анионов. Если в классических натриевых и кальциевых рассолах содержится HCO_3^- менее 400 мг/л, то в инверсионных водах обычно суммарная концентрация $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ составляет несколько граммов на литр, но может достигать и $20-30$ г/л (табл. 9.8)¹. К другим особенностям этих вод относятся: частая бессольфатность или минимальное (по сравнению с карбонатными) содержание SO_4^{2-} , минимальная концентрация кальция, присутствие высоких концентраций иода, бора, аммония. Последнее свидетельствует, что окислительно-восстановительный потенциал инверсионных вод должен быть достаточно низким (во всяком случае, низкие отрицательные значения Eh). Впервые инверсия химического состава подземных вод в нефтегазоносных структурах с гидрогеохимических позиций была рассмотрена в классических работах В.А. Сулина (1946, 1948), который выделил в таких структурах два геохимических типа подземных вод – хлоркальциевый и гидрокарбонатный. В то время формирование инверсионных зон еще относилось к частным, локальным гидрогеохимическим явлениям – оно было известно только в ряде нефтегазоносных структур зоны альпийского тектогенеза (Восточно-Предкавказские артезианские бассейны, Куринская впадина, Западно-Туркменский бассейн и др.). Но в последние $10-20$ лет благодаря результатам глубокого бурения инверсионная зональность из частных случаев превратилась в глобальное явление, которое свойственно большинству структур земной коры.

Пониманию этого гидрогеохимического явления особенно способствовали работы Ю.А. Ежова (1978, 1981), И.А. Лагуновой (1979), В.В. Колодия (1969, 1983), Л.Н. Капченко (1972). Эти исследователи далеко не однозначно трактуют распространение инверсионных гидрогеохимических зон в глубоких струк-

¹ При рассмотрении этих анализов подземных вод с такой высокой концентрацией $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ надо иметь в виду, что в отечественной практике за концентрацию HCO_3^- принимают так называемую титруемую щелочность, которая представляет собой сумму анионов слабых кислот (угольной, кремневой, борных, нефтяных и пр.). В американской практике эта сумма точнее называется *alkalinity*. Но надо иметь в виду, что в сумме титруемых анионов слабых кислот в реальных подземных водах с околонеutralной реакцией преобладают карбонатные анионы (90-95%). При более высоких значениях pH могут сказаться и другие анионы (силикатные и пр.).

турах. Так, Ю.А. Ежов (1978, 1981), И.А. Лагунова (1979) полагают, что формирование инверсионных зон маломинерализованных высококарбонатных вод в глубоких горизонтах – региональная глобальная геохимическая закономерность, свойственная областям интенсивного прогибания и накопления мощных осадочных толщ, особенно характерная для альпийских краевых прогибов и межгорных впадин с их высокими геотермическими градиентами и аномально высокими пластовыми давлениями. Из работ указанных исследователей следует, что формирование минерализованных подземных вод и их геохимическая зональность не завершаются формированием высокоминерализованных хлоридных вод, а продолжают образованием в более глубоких горизонтах сначала Cl-Na вод с повышенным содержанием HCO_3^- , а затем и образованием уже чисто $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ все менее минерализованных вод.

Судя по данным этих авторов, формирование инверсии – неперенное и обязательное последствие геолого-исторического и геотермического развития глубоких структур земной коры. В работах В.В. Колодия (1983) дается иная трактовка распространения зон инверсии, по его мнению, менее минерализованные высококарбонатные инверсионные воды, хотя и распространены в большинстве нефтегазоносных структур, но в этих структурах они локализованы и генетически связаны со скоплениями нефтяных и газовых углеводородов. Различные подходы к формированию инверсионных вод породили самые разнообразные гипотезы их генезиса (табл. 9.9). Но эти гипотезы имеют только качественное обоснование, т.е. это только предположения. Между тем ключ к решению проблемы формирования химического состава инверсионных вод находится в количественном познании геохимической сути тех процессов, которые способны сформировать геохимический облик инверсионных вод. Ближе всего к этому подошел М.Г. Валяшко (1962). Он связал формирование химического состава высококарбонатных инверсионных вод (карбонатных, по его терминологии) с так называемой обратной метаморфизацией, которая заключается в определенных последовательных геохимических трансформациях предварительно разбавленных морской воды и рассолов Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na состава. Но в работах М.Г. Валяшко было только качественное решение проблемы, хотя некоторые его ученики (Д.В. Гричук, 1976) на основе экспериментальных исследований достаточно близко приблизились к ее решению, но тогда и не могло быть иначе. Возможности для количественного решения этой проблемы появились только в последнее десятилетие в связи с внедрением в теорию и практику геохимических исследований методов термодинамического моделирования геохимических процессов. В связи со значительной длительностью формирования химического состава инверсионных вод (миллионы лет), многофакторностью и необходимостью разработки критериев подобия эксперимент здесь оказывается пока бессильным.

Термодинамическое моделирование геохимических процессов позволяет избежать этих трудностей, поскольку дает возможность учесть время через достижение гидрогеохимическими системами состояния химического равновесия, а многофакторность условий формирования химического состава в современных компьютерных программных средствах достаточно легко учитывается в любом диапазоне граничных условий [Методы..., 1988]. Более того, на основе вычислительного эксперимента возможно определить количественный эффект геохимических процессов при самых различных вариациях этих граничных условий, включающих изменения термобарических условий, газового состава гидрогеохимических систем, их температурных и Eh-pH состояний. Но прежде всего необходимо сформулировать те реальные геохимические явления, которые,

Таблица 9.8

Химический состав высококарбонатных инверсионных подземных вод, мг/л
(по материалам Л.С. Балашова, С.И. Смирнова, Л.И. Морозова)

Показатели и компоненты	Артезианский бассейн, структура (площадь)			
	Кумская	Ахтырская	Кляйчая	Саратовская
Глубина опробования, м	579-919	2299-2432	1949-2092	2860-2880
Горизонт	K ₂	P ₁	N ₁ кумский	N ₁ майкопский
T °C	-	85	75	114
NH ₄ ⁻	12,5	42,0	42,0	3,6
K	22,4	46,2	47,1	2981,6*
Na	5044	4467	4640	
Mg	121,0	4,5	1,9	6,0
Ca	24,4	23	16,8	10,0
Cl	3008	3783	4797	2021
Br	15,96	103	70,3	29,0
I	2,78	19,1	11,8	12,7
SO ₄ ²⁻	51,0	9,9	9,0	51,0
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	7977	5497	4166	3793
pH	-	7,6	7,5	-
Формула химического состава	M _{16,3} $\frac{(HCO_3 + CO_3)_62,2Cl36,8}{Na95}$	M _{14,1} $\frac{Cl53,6HCO_3,44}{Na97,5}$	M _{13,9} $\frac{Cl65,7HCO_3,32,4}{Na97,8}$	M _{8,9} $\frac{Cl43,6HCO_3,40}{(Na+K)99}$

Таблица 9.8 (окончание)

Показатели и компоненты	Артезианский бассейн, структура (площадь)				
	Крымский		Западно-Туркменский		Куринский
	Чонгелек	Машкеревская	Котур-Тепе	Небит-Даг	Сураханы
Глубина опробования, м	700-1000	981-970	2540	1434-1488	-
Горизонт	N ₁ ²	K ₂ -P	N ₂ , красноцветная толща	N ₂	N ₂
T °C	-	-	-	-	-
NH ₄ ⁺	0,2	-	0,2	-	-
K	27,0	9,0	24	59	4250*
Na	4833	3270	3600	8945	
Mg	5,0	30,0	165	460	26
Ca	20,0	15,0	18,2	41,0	19
Cl	3615,0	2580,0	4760	14050	4606
Br	50,0	53,0	29	43	18
I	25,0	19,0	76	35	15
SO ₄ ²⁻	6,0	22,0	н.о.	н.о.	77
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	6246	3920	2200	2740	4856
pH	8,6	8,1			
Формула химического состава	M _{14,9} $\frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)52,5\text{Cl}47,5}{\text{Na}99}$	M ₁₀ $\frac{\text{Cl}50(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)50}{\text{Na}97}$	M _{11,0} $\frac{\text{Cl}78,4\text{HCO}_3\ 21,1}{\text{Na}86,7\text{Mg}9,8}$	M _{26,9} $\frac{\text{Cl}89,7\text{HCO}_3\ 10,2}{\text{Na}86,6\text{Mg}8,4}$	M _{15,2} $\frac{\text{Cl}59,4\text{HCO}_3\ 34,4}{\text{Na}98,6}$

Показатели и компоненты	Артезианский бассейн, структура (площадь)			
	Северо-Сахалинский		Ассам-Араканский	Камбейский
	Некрасовка	Тунгор	Гелеки	Камбей
Глубина опробования, м	2646-2654	2141-2154	3942-3946	1491-1522
Горизонт	N ₁ ³	N ₁ ³	N ₁	P ₂₋₃
T °C	-	59	-	-
NH ₄ ⁺	90	-	-	-
K	10398	14254	3393	2965
Na				
Mg	14	7	7	7
Ca	241	46	25	28
Cl	12598	4108	1774	1810
Br	121	20	-	-
I	76	42	-	-
SO ₄ ²⁻	52	38	80	291
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	7076	30964	5852	4523
pH	7,7	7,6		
Формула химического состава	M _{31,5} $\frac{\text{Cl}75\text{HCO}_3\ 24,6}{(\text{Na} + \text{K})95,9}$	M _{49,5} $\frac{\text{HCO}_3\ 81\text{Cl}18}{\text{Na}99,5}$	M ₁₁ $\frac{\text{HCO}_3\ 63\text{Cl}34}{\text{Na}98,8}$	M _{9,6} $\frac{\text{HCO}_3\ 57\text{Cl}39}{\text{Na}99}$

Таблица 9.9

**Гипотезы, объясняющие опреснение подземных вод
и увеличение в них концентраций карбонатов**

Гипотезы	Авторы, поддерживающие гипотезы
<i>Гипотезы опреснения и формирования химического состава</i>	
1. Внедрение метаморфогенно-эндогенных вод	В.А. Кротова, Е.С. Гавриленко, Г.П. Якобсон Ю.А. Ежов
2. Поступление газопаровых термальных флюидов с CO ₂ в зоны седиментационных рассолов	
3. Древняя инфильтрация маломинерализованных подземных вод в гидрогеологические структуры, содержащие рассолы	В.А. Сулин, А.А. Карцев
4. Активная инфильтрация подземных вод из горных обрамлений гидрогеологических структур	Н.К. Игнатович, В.Б. Порфирьев
5. Разбавление морских седиментационных вод растворами, отжатыми из осадочных пород	Г.М. Сухарев, Е.А. Барс, Е.Ф. Станкевич
6. Дегидратация глин в ходе их минеральных литогенетических преобразований	Л.Н. Капченко, А.М. Никаноров, А.А. Карцев
7. Выделение кристаллогидратных вод при разрушении газовых гидратов	Г.Д. Гинсбург, Г.А. Иванов
8. Дистилляция и конденсация водоуглеродных парогазовых смесей	В.В. Колодий, Б.И. Султанов
9. Обратная геохимическая метаморфизация морской воды и рассолов "хлоридного" типа	М.Г. Валяшко
<i>Гипотезы увеличения концентрации HCO₃⁻ в инверсионных водах</i>	
1. Преобразование органических веществ при их метаморфизации	О.В. Равдоникас, А.Н. Капченко, С.И. Смирнов В.А. Сулин
2. Микробиологическая сульфатредукция в присутствии органических веществ	
3. Поступление в подземные воды CO ₂ из глубинных зон	И.А. Лагунова
4. Взаимодействие вод, обогащенных CO ₂ , с полевошпатовыми породами	Е.В. Посохов

во-первых, составляют эмпирическую основу такого понятия, как инверсия в седиментогенных гидрогеологических бассейнах и, во-вторых, должны быть поняты и объяснены с помощью термодинамического моделирования и вычислительного термодинамического эксперимента.

9.5.2. Зависимость проявления инверсии от возраста гидрогеологических структур

В зависимости от возраста и геологического развития гидрогеологических структур в них может проявляться полная или неполная (частичная) инверсия [Ежов, 1978, 1981]. Полная инверсия свойственна молодым гидрогеологическим структурам, она характеризуется значительным уменьшением минерализации

подземных вод (обычно до значений менее 35 г/л) и сопровождается формированием классических высококарбонатных Cl-Na , $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ геохимических типов подземных вод.

Такая полная инверсия химического состава подземных вод установлена в структурах альпийской складчатости (Предкавказский, Куринский, Западно-Туркменский, Предкарпатский, Закарпатский, Северо-Сахалинский артезианские бассейны), а также в гидрогеологических структурах эпигерцинских активизированных плит (Западно-Сибирский, Южно-Мангышлакский, Западно-Крымский артезианские бассейны). Глубина залегания опресненных подземных вод с аномальным химическим составом в таких структурах колеблется от нескольких сотен до нескольких тысяч метров (табл. 9.10). В разных бассейнах этот этаж приурочен к разным глубинам: в предкавказских структурах эти горизонты залегают обычно на глубине более 2000 м ниже палеогеновых отложений (хотя инверсионные воды имеются и в образованиях нижнего палеогена и даже в чокраке-карагане); в Западно-Туркменском бассейне – ниже 1000 м в нижней красноцветной толще плиоцена; в Сахалинских структурах – от 1500 до 2000 м в горизонтах миоцена; в Мангышлакских структурах – на глубине более 2000 м, подъярских горизонтах. Для наших целей важно, что при формировании полной инверсии в молодых гидрогеологических структурах осуществляются следующие парагенетические связи инверсионных вод, характеризующие условия их формирования в глубоких горизонтах структур.

1. Связь с нефтегазонасными структурами и вообще со скоплениями нефтяных углеводородов, поэтому эти воды, будучи генетически связаны с породами, обогащенными органическим веществом, уже давно рассматриваются как поисковые признаки нефтяных углеводородов.

2. Связь с аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). Пластовые давления в горизонтах, содержащих высококарбонатные инверсионные воды, значительно превышают гидростатические. Коэффициент сверхгидростатичности в них достигает 1,8–2,2 [Колодий, 1983].

3. Связь глубины и интенсивности проявления инверсионности со значениями геотермических градиентов в данной гидрогеологической структуре: чем больше геотермический градиент, тем ближе к поверхности залегают инверсионные воды (табл. 9.10).

Минимальная глубина проявления инверсионных вод характерна для наиболее активных в тектоническом отношении структур с максимальными значениями геотермического градиента. Классический пример – Керченско-Таманский прогиб с геотермическим градиентом $3,0+6,20$ °C/100 м, в котором глубина проявления аномальных вод составляет несколько сотен метров. Синтезируя эти положения с ранее опубликованными материалами, нетрудно сделать вывод, что инверсионные гидрогеохимические системы нижнего этажа в молодых структурах по генезису могут быть элизионными или даже термогидродинамическими (терминология В.В. Колодия, 1983) водонапорными системами.

Неполная (частичная) инверсия характерна для гидрогеологических структур областей более древней складчатости (Волго-Уральский, Прикаспийский, Печорский, Днепрово-Донецкий, Хатангский и другие артезианские бассейны), содержащие в своих глубоких горизонтах рассолы Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na состава. В таких древних структурах инверсия проявляется в меньшей степени, начинается на гораздо больших глубинах (~3000–4000 м) и имеет совершенно другое геохимическое содержание: происходит лишь небольшое снижение минерализации рассолов (до 80 г/л, реже меньше) не приводящее к смене их

Таблица 9.10

Характеристика геологических, геотермических и геохимических условий проявления глубинных щелочных вод в осадочных бассейнах (по [Лагунова, 1979] с изменениями)

Геологические условия проявления глубинных щелочных вод. Основные характеристики их солевого и газового состава	Керченско-Таманский прогиб	Южно-Каспийская впадина		Западная Сибирь		
	Керченский п-ов	западный борт (Азербайджан)	восточный борт (Западная Туркмения)	запад	север	Усть-Енисейский прогиб
Мощность осадочного чехла, м	≤ 12	≤ 22		3,0–3,5	7–9	≤ 10
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °С/100 м	3,0–6,2	1,5–2,0	2,5–3,0	3,5–5,0	2,5–3,5	2,0–3,0
Глубина залегания аномальных вод, м	200	420–4000	750–2600	1700–2300	1700–2900	1950–2400
Возраст отложений, в которых обнаружены аномальные воды	N ₂ -K ₁	N ₂ -J	N ₂ -P	K ₁ -J ₁₋₂	K ₁ -J ₁	K ₁
Степень опреснения, раз	2–5	17–25	10–20	0–15	4	4–7
Максимальное содержание HCO ₃ ⁻ в аномальных водах, %-экв.	35	13–29	10–15	26–40	33–35	28–37
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	900–1400	2300–2500	1500–1700	1500	–	1950–2400
Максимальное содержание SO ₄ ²⁻ в аномальных водах, г/л	3,0	5,0	3,3	0,2	–	0,2
Максимальное содержание CO ₂ в свободных и растворенных газах зоны распределения аномальных вод, % об.	45–80	–	–	88–96	6	2

Таблица 9.10 (окончание)

Геологические условия проявления глубинных щелочных вод. Основные характеристики их солевого и газового состава	Северо-Крымский прогиб	Южно-Мангышлакский прогиб	Предкавказье			Днепровско-Донецкая впадина	Волго-Уральский прогиб
	Тарханкутский п-ов		Западное	Восточное (Терско-Сунженский прогиб)	Северо-Восточное (вал Карпинского)	Юго-восточная часть	Уметовско-Линевская депрессия
Мощность осадочного чехла, м	≤ 10	≤ 12	≤ 12	≤ 10	≤ 3,5	≤ 12	≤ 7
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °С/100 м	3,5–4,5	2,5–3,0	2,5–3,0	2,5–3,0	3,0–3,5	2,5–3,0	2,0–2,5
Глубина залегания аномальных вод, м	2700–3500	3130–4150	1500–4000	4070–4540	1200–2250	1750–3670	3000–3500
Возраст отложений, в которых обнаружены аномальные воды	K ₁	T	K-J	P-K ₂	K ₁	C ₁₋₂	D ₃
Степень опреснения, раз	4–6	8	3–10	20–23	2–50	1,2–2,0	2,0–2,5
Максимальное содержание HCO ₃ ⁻ в аномальных водах, %-экв.	50	8–10	53	65	43	0,5	0,3–0,4
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	–	–	–	4200–4500	–	–	4000–4900
Максимальное содержание SO ₄ ²⁻ в аномальных водах, г/л	0,5	0,5–0,7	0,3	3,0	0,3	0,27	0,5
Максимальное содержание CO ₂ в свободных и растворенных газах зоны распределения аномальных вод, % об.	43,9	72	11–30	–	60	7–8	15,5

Таблица 9.10

Характеристика геологических, геотермических и геохимических условий проявления глубинных щелочных вод в осадочных бассейнах (по [Лагунова, 1979] с изменениями)

Геологические условия проявления глубинных щелочных вод. Основные характеристики их солевого и газового состава	Керченско-Таманский прогиб	Южно-Каспийская впадина		Западная Сибирь		
	Керченский п-ов	западный борт (Азербайджан)	восточный борт (Западная Туркмения)	запад	север	Усть-Енисейский прогиб
Мощность осадочного чехла, м	≤ 12	≤ 22		3,0-3,5	7-9	≤ 10
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °C/100 м	3,0-6,2	1,5-2,0	2,5-3,0	3,5-5,0	2,5-3,5	2,0-3,0
Глубина залегания аномальных вод, м	200	420-4000	750-2600	1700-2300	1700-2900	1950-2400
Возраст отложений, в которых обнаружены аномальные воды	N ₂ -K ₁	N ₂ -J	N ₂ -P	K ₁ -J ₁₋₂	K ₁ -J ₁	K ₁
Степень опреснения, раз	2-5	17-25	10-20	0-15	4	4-7
Максимальное содержание HCO ₃ ⁻ в аномальных водах, %-экв.	35	13-29	10-15	26-40	33-35	28-37
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	900-1400	2300-2500	1500-1700	1500	-	1950-2400
Максимальное содержание SO ₄ ²⁻ в аномальных водах, г/л	3,0	5,0	3,3	0,2	-	0,2
Максимальное содержание CO ₂ в свободных и растворенных газах зоны распределения аномальных вод, % об.	45-80		-	88-96	6	2

Таблица 9.10 (окончание)

Геологические условия проявления глубинных щелочных вод. Основные характеристики их солевого и газового состава	Северо-Крымский прогиб	Южно-Мангышлакский прогиб	Предкавказье			Днепровско-Донецкая впадина	Волго-Уральский прогиб
	Тарханкутский п-ов		Западное	Восточное (Терско-Сунженский прогиб)	Северо-Восточное (вал Карпинского)	Юго-восточная часть	Уметовско-Линевская депрессия
Мощность осадочного чехла, м	≤ 10	≤ 12	≤ 12	≤ 10	≤ 3,5	≤ 12	≤ 7
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °C/100 м	3,5-4,5	2,5-3,0	2,5-3,0	2,5-3,0	3,0-3,5	2,5-3,0	2,0-2,5
Глубина залегания аномальных вод, м	2700-3500	3130-4150	1500-4000	4070-4540	1200-2250	1750-3670	3000-3500
Возраст отложений, в которых обнаружены аномальные воды	K ₁	T	K-J	P-K ₂	K ₁	C ₁₋₂	D ₃ ⁴
Степень опреснения, раз	4-6	8	3-10	20-23	2-50	1,2-2,0	2,0-2,5
Максимальное содержание HCO ₃ ⁻ в аномальных водах, %-экв.	50	8-10	53	65	43	0,5	0,3-0,4
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	-	-	-	4200-4500	-	-	4000-4900
Максимальное содержание SO ₄ ²⁻ в аномальных водах, г/л	0,5	0,5-0,7	0,3	3,0	0,3	0,27	0,5
Максимальное содержание CO ₂ в свободных и растворенных газах зоны распределения аномальных вод, % об.	43,9	72	11-30	-	60	7-8	15,5

геохимического типа – рассолы сохраняют Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состав, но при обретают повышенные концентрации HCO_3^- (до 500 мг/л, редко больше) и иногда CO_2 в составе растворенных газов (в глубоких структурах Волгоградского Поволжья до 8–15%).

Это побудило Ю.А. Ежова (1978, 1981) предположить, что в данном случае мы имеем дело только с начальным проявлением инверсии, а ее полного выражения в таких древних структурах следует ожидать на глубине 8–10 км. О вероятности этого можно судить по обнаружению в породах фундамента Волго-Уральского бассейна (Туймазы) на глубине 2100–3000 м вод, содержащих 70–98% свободной углекислоты [Ежов, 1981], а также на основе материалов, полученных при бурении Кольской сверхглубокой скважины, вскрывшей на глубине 6350 м рассолы с высоким содержанием Cl^- и HCO_3^- [Ежов, 1981]. Предполагается, что в большинстве древних структур существующие глубины бурения пока не достигают зон полного проявления инверсии.

Таким образом, существующие материалы показывают, что глубина полного проявления инверсии уменьшается при переходе от древних структур к более молодым, в этом же направлении увеличивается и геохимическая полнота проявления инверсии. Формирование неполной инверсии в древних структурах происходит уже в гораздо более “мягких” условиях. Из тех связей, о которых мы говорили, характеризуя полную инверсию в молодых структурах, в таких древних структурах сохраняется только связь со скоплениями нефтяных углеводородов и увеличением концентрации CO_2 в газовом составе гидрогеохимических систем. В древних структурах уже не осуществляются прямые связи с геотермическими градиентами и аномально высокими (сверхгидростатическими) давлениями. Такие структуры характеризуются нормальными геотермическими градиентами, а АВПД имеют только локальную значимость, им присуще относительное гидростатическое равновесие [Колодий, 1983]. По существу это уже не элизонные, а обычные гидростатические структуры с квазизастойным гидродинамическим режимом в гидрогеологических системах, обеспечивающим высокую вероятность сохранения в них высокоминерализованных и метаморфизованных в породах Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолов. Водообмен в таких структурах осуществляется за $n \cdot 10$ млн лет.

9.5.3. Геохимическая феноменология классических инверсионных высококарбонатных подземных вод

Классическая инверсионная геохимическая зональность подземных вод формируется в (нефтегазоносных) структурах альпийского возраста – в краевых прогибах (Предкавказские бассейны, Северо-Крымский, Западно-Туркменский, Ассам-Араканский, Камбейский бассейны) и межгорных впадинах (Куринская впадина и др.). Несмотря на разную степень проявления инверсии высококарбонатные воды этих структур характеризуются следующими общими геохимическими особенностями и тенденциями формирования и геохимической эволюции.

1. Резко выраженная геохимическая эволюция химического состава подземных вод по так называемому содовому (карбонатному) направлению. Напомним, что ранее (см. раздел 9.3.) на основе геохимического анализа формирования минерализованных вод и рассолов в различных структурах земной коры были определены два направления геохимической эволюции таких рас-

солов: а) кальциевое, свойственное закрытым по CO_2 системам (в них при увеличении минерализации рассолов постоянно сохраняется соотношение $2m\text{Ca}^{2+} > m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-}$ которое завершается формированием кислых рассолов Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na состава; б) содовое (карбонатное), когда при постоянно высоких соотношениях $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} > 2m\text{Ca}^{2+}$ происходит метаморфизация Cl–Na вод в высококарбонатные, часто щелочные Cl–Na, Cl– HCO_3^- –Na, HCO_3^- –Cl–Na минерализованные воды.

Переходя от этих принципиальных положений к рассмотрению классических инверсионных вод, сразу подчеркнем, что их геохимическая эволюция по содовому направлению характеризуется резко выраженным превышением $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-}$ над $2m\text{Ca}^{2+}$ (см. рис. 9.4). Эта эволюция завершается формированием чрезвычайно высококарбонатных малокальциевых или вообще бескальциевых вод Cl– HCO_3^- –Na или HCO_3^- –Cl–Na состава.

На рис. 9.4 видно, что в ходе формирования инверсионной зональности подземных вод рост концентраций в них $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (при эквивалентном снижении концентрации Ca^{2+}) может быть чрезвычайно значительным, т.е. вектор таких вод по содовому направлению может достигать значительных пределов. Действительно, в ходе формирования инверсионной зональности концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в подземных водах могут достигать 30 г/л и это, видимо, не предел. Если обратиться к геотектоническому и гидрогеологическому анализу тех структур, в водах которых происходит такое нарастание карбонатности, то нетрудно заметить, что максимальные концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ приобретают воды наиболее молодых структур, при этом чем моложе структура, тем большими концентрациями $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ характеризуются подземные воды в инверсионных гидрогеохимических зонах (исключение составляет Южно-Мангышлакский бассейн). А максимальные (из известных) концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ содержатся в водах самых молодых структур Северо-Сахалинского бассейна субаквального типа, где вследствие молодости структур еще нет классического последовательного проявления инверсионной зональности, а сформирована только зона высококарбонатных минерализованных вод. И наоборот, чем древнее структура, тем меньше карбонатность подземных вод в глубоких горизонтах (Волго-Уральский, Днепровско-Донецкий бассейны и пр.), хотя, как было сказано ранее, начальные проявления инверсии имеются и в таких древних структурах (содержание HCO_3^- увеличивается до 500–700 мг/л при обычных концентрациях 200 мг/л). Но в ходе начального проявления инверсии не происходит смены кальциевого типа метаморфизации на содовый – в этих водах сохраняется соотношение $2m\text{Ca}^{2+} > m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-}$.

2. Формирование высококарбонатных инверсионных вод происходит в открытых по CO_2 гидрогеохимических системах, для них характерны парагенетические связи между концентрациями $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и CO_2 (рис. 9.13). Подземные воды с максимальным содержанием HCO_3^- имеют и максимальное содержание CO_2 . При этом концентрации HCO_3^- и CO_2 в инверсионных зонах растут с увеличением глубины формирования подземных вод, особенно с приближением к кристаллическому фундаменту. Более того, формирование инверсионных вод в самых погруженных нефтегазоносных структурах альпийской зоны происходит на фоне углекисло-углеводородного состава газов водной фазы. Так, по данным В.В. Колодия (1983), в наиболее погруженных структурах Восточно-Кубанского прогиба газовая фаза содержит до 24% CO_2 . Известно также, что газы по-

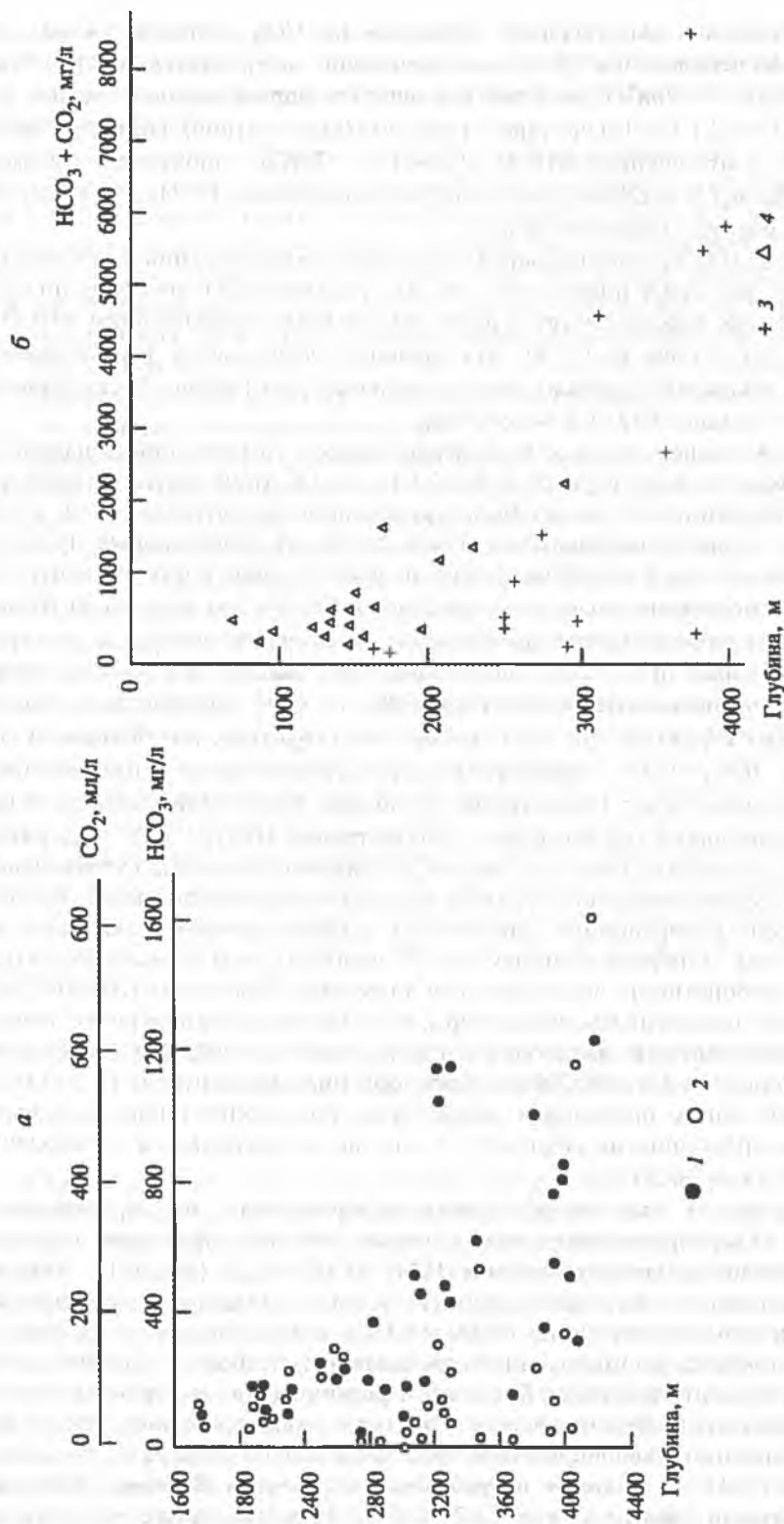


Рис. 9.13. Изменение содержания HCO_3^- и CO_2 в химическом составе подземных вод доюрского и юрского водоносных комплексов Южно-Мангышлакских структур (а) и Ассам-Араканского и Камбейского бассейнов вод (б), по [Морозову, 1980]
Содержание: 1 – HCO_3^- , мг/л; 2 – CO_2 , мл/л; бассейны: 3 – Ассам-Араканский; 4 – Камбейский

верхностных газогрязевых проявлений инверсионных вод в Южно-Каспийских и Сахалинских структурах на 70–90% состоят из CO_2 . Масса заключенной в них углекислоты настолько велика, что в очагах разгрузки водных проявлений формируются значительные массы травертинов, подобно тем, какие образуются в очагах разгрузки классических месторождений углекислых вод.

Эта общая картина наблюдается не только в молодых структурах, но и во многих древних структурах, где имеются только начальные стадии формирования инверсионной зональности подземных вод. Так, поступление CO_2 из кристаллического фундамента Западно-Сибирского бассейна показано в работе [Розина, 1977]. В глубинных структурах Центрального Донбасса, по данным В.Г. Суярко (1995), концентрация CO_2 в десятки раз превышает фоновые значения и достигает 200–480 мг/л.

Изотопные исследования Л.К. Гуцало (1977) показали, что основная генетическая причина увеличения концентраций HCO_3^- в инверсионных водах связана с простым растворением углекислого газа ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}^+$) или с переходом HCO_3^- из карбонатсодержащих пород ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). При этом не имеет значения первичное происхождение CO_2 – мантийное или термометаморфическое. Важно только то, что причины формирования высококарбонатных вод в инверсионных геохимических зонах генетически связаны с поступлением в гидрогеологические структуры CO_2 из глубинных зон земной коры.

3. Приближение минерализации высококарбонатных инверсионных вод к минерализации морской воды. На это явление ранее обратил внимание М.Г. Валяшко (1962). Он статически показал, что минерализация вод карбонатного типа (по его классификации) обычно тяготеет к 35 г/кг или становится меньше. В соответствии с этим М.Г. Валяшко сделал вывод, что первичной основой инверсии надо считать морскую воду (а также более концентрированные хлоридные рассолы), при этом карбонатные воды могут формироваться из таких вод только в том случае, когда происходит их разбавление (опреснение). Для обоснования этого положения М.Г. Валяшко (1962), а также его ученики и последователи – Д.В. Гричук (1976) и В.В. Левченко (1966) – привлекали различные геохимические процессы, но полностью проблему не разрешили.

Мы рассмотрели большой и представительный объем данных, полученных по различным гидрогеологическим структурам. В результате обнаружены весьма обнадеживающие тенденции, суть которых представлена на рис. 9.14, где видно, что типичные высококарбонатные воды Cl-Na или $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ геохимических типов действительно тяготеют к минерализации морской воды ($M = 35$ г/л и редко превышают ее). Но мы сделали еще одно важное наблюдение: существуют два вероятных направления метаморфизации первичных минерализованных вод и рассолов в сторону формирования высококарбонатных вод: а) от более минерализованных Cl-Na , Cl-Na-Ca вод и рассолов (при их разбавлении) и б) от менее минерализованных вод различного химического состава.

Таким образом, возможны две гипотезы, объясняющие генезис геохимического облика высококарбонатных инверсионных вод:

1) формирование в результате разбавления и дальнейшей последовательной метаморфизации морских вод и Cl-Na-Ca , Cl-Ca-Na рассолов в бескальциевые и бессульфатные высококарбонатные воды. Это так называемая обратная метаморфизация, по М.Г. Валяшко;

2) формирование в результате взаимодействий менее минерализованных (< 35 г/л) вод с породами при различных граничных условиях, определяемых

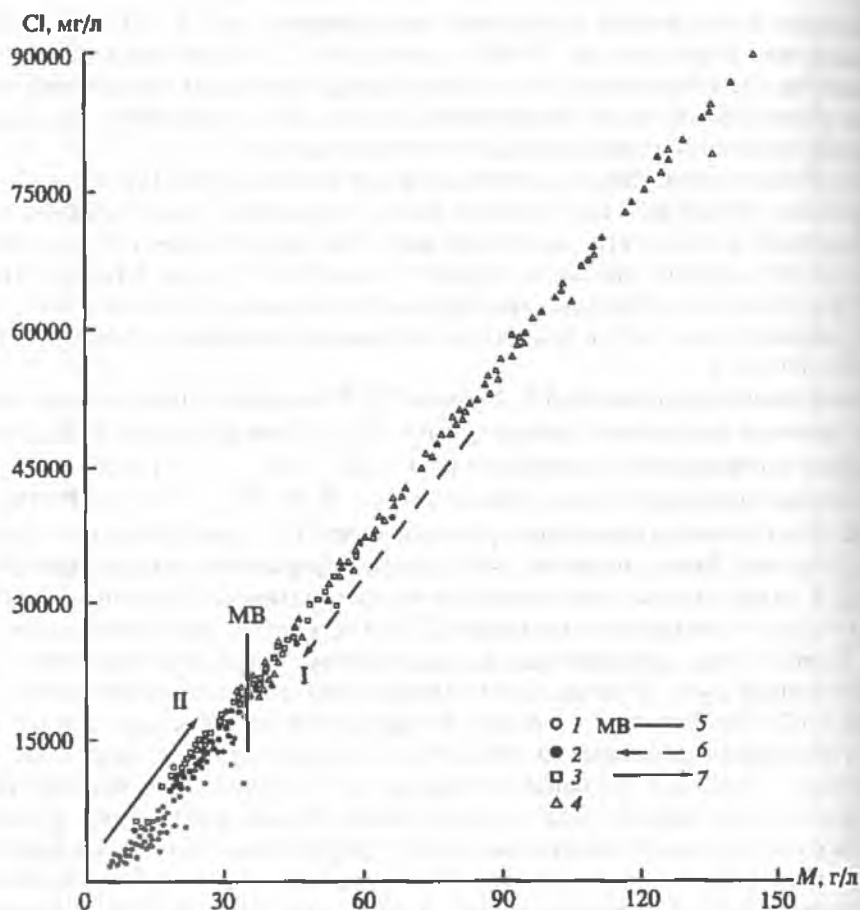


Рис. 9.14. Положение высококарбонатных инверсионных вод на графике зависимости хлоридности подземных вод от их минерализации

Химический состав подземных вод: 1 - $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ воды инверсионных зон; 2 - $\text{Cl-Na HCO}_3 > 5\%$ мг-экв.); 3 - $\text{Cl-Na HCO}_3 < 5\%$ мг-экв.); 4 - Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na рассолы; 5 - положение морской воды, вероятные направления формирования высококарбонатных инверсионных вод: 6 - в результате разбавления и метаморфизации рассолов Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na состава (обратная метаморфизация, по М.Г. Валяшко); 7 - в результате метаморфизации маломинерализованных вод в породах

значениями $T : Ж$, температурой и парциальным давлением CO_2 в гидрогеохимических системах.

Таким образом, решение проблемы генезиса инверсионной геохимической зональности и, в частности, решение проблемы генезиса опресненных высококарбонатных инверсионных вод состоит из комплекса задач, содержание которых определяется исходными гипотезами.

Если мы исходим из гипотезы обратной метаморфизации, то обязаны дать ответы на следующие вопросы:

- с чем связано разбавление хлоридных кальциевых рассолов в глубоких структурах и способно ли оно вызывать такие геохимические процессы метаморфизации, которые приведут к формированию высококарбонатных вод и удалению из них кальция и сульфатов;

– способны ли эти процессы осуществить геохимическую эволюцию хлоридных кальциевых рассолов в менее минерализованные Cl-Na , $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ бессульфатные геохимические типы подземных вод?

Если же следуем гипотезе формирования инверсионных вод из малоинерализованных вод, то должны установить:

- каков источник малоинерализованных вод в глубоких структурах;
- способны ли взаимодействия этих малоинерализованных вод с породами обеспечить формирование высококарбонатных бескальциевых и бессульфатных вод;
- каковы граничные условия формирования таких вод.

В основу решения этих задач были положены рассмотренные ранее принципы, определяющие геохимическую эволюцию Cl-Na составляющей минерализованных вод и рассолов по карбонатному направлению в гидрогеологических структурах.

Предварительный анализ геологических, гидрогеологических и геохимических ситуаций формирования инверсионных вод показал, что существует определенный комплекс реальных внешних условий, в которых наиболее часто реализуется это направление. К ним относятся существование редуктантов (неокисленных органических веществ) в породах, относительно высокая температура ($50\text{--}130^\circ\text{C}$) формирования подземных вод в условиях относительно высокого значения P_{CO_2} в гидрогеохимических системах и элизионного режима их формирования.

9.5.4. Результаты термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода–вода.

Влияние органических веществ на метаморфизацию различных геохимических типов подземных вод в высококарбонатные, бескальциевые и бессульфатные воды

Правомочность изучения такого влияния следует из: а) постоянной обогащенности пород нефтегазоносных структур органическими веществами, особенно углеводородного типа; б) постоянного присутствия в инверсионных водах высоких концентраций биофильных элементов – иода, бора и др., формирование которых генетически связано с органическими веществами пород.

Результаты моделирования приведены в таблицах 9.11, 9.12 и на рис. 9.15. Они иллюстрируют следующие положения.

1. Малоинерализованные Cl-Na растворы, взаимодействуя с породами, содержащими органическое вещество (и не содержащими), эволюционируют по совершенно различным геохимическим направлениям. Вне органических веществ первичные Cl-Na растворы и морская вода сразу приобретают высокие концентрации SO_4^{2-} (тем больше, чем больше задаваемые $T : Ж$ -отношения), а их эволюция при этом приобретает вид $\text{Cl-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Cl-Na}$. Таким образом, эволюция состава этих растворов в данном случае идет по сульфатному направлению, причем концентрация HCO_3^- приобретает геохимическую значимость только при высоких значениях P_{CO_2} и низких $T : Ж$ -отношениях.

Совершенно иная эволюция водной фазы свойственна Cl-Na системам, формирующимся в породах, которые содержат органическое вещество. Из данных табл. 9.11 следует, что в водной фазе, взаимодействующей с песчано-глинистыми породами с содержанием $C_{\text{орг}} = 0,2\%$, увеличивается концентрация HCO_3^- , и результирующие растворы в зависимости от P_{CO_2} и $T : Ж$ -отношений,

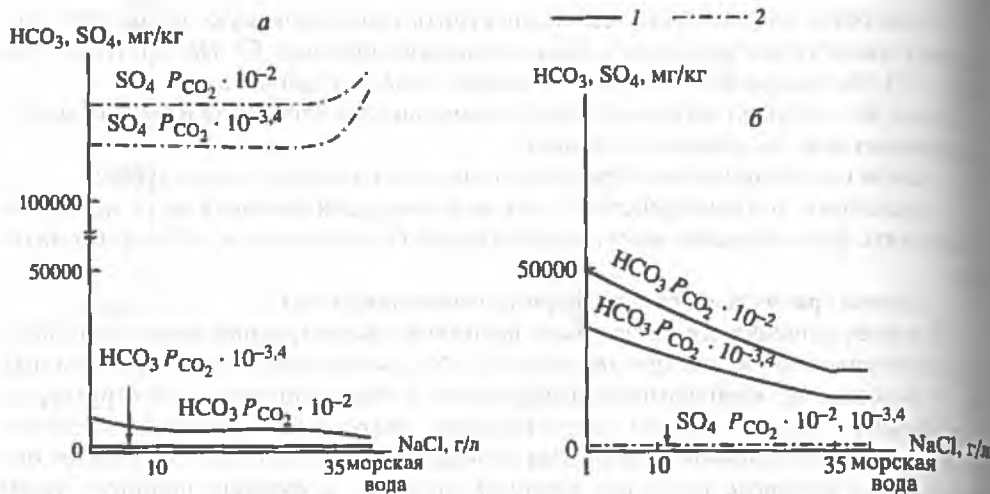


Рис. 9.15. Расчетные изменения концентраций HCO_3^- и SO_4^{2-} в водной фазе, взаимодействующей с породами, не содержащими (а) и содержащими (б) органическое вещество (программа GIBBS; 25 °С, Т:Ж = 10, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,4}, 10^{-2}$)

1 - HCO_3^- ; 2 - SO_4^{2-} , на линиях изменений указаны заданные значения P_{CO_2}

задаваемых в системах, приобретают $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ или $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ состав. При любых граничных условиях эти результирующие растворы имеют общий геохимический облик – они обладают высокой карбонатностью, бессульфатны, им присуща минимальная концентрация кальция. Таким образом, геохимическая эволюция водной фазы Cl-Na систем с органическим веществом всегда происходит по карбонатному, бессульфатному направлению.

2. Другая важнейшая геохимическая роль трансформаций органических веществ в моделируемых гидрогеохимических системах заключается в их влиянии на изменения Eh–pH состояний водной фазы этих систем (рис. 9.16). В бескислородных системах, не содержащих органических веществ, при типичных P_{CO_2} и Т : Ж ≈ 10 результирующая водная фаза независимо от ее первичного состава (растворы NaCl различной минерализации, морская вода) приобретает значения Eh = –250 мВ, что соответствует значениям pH < 8,5. Такое кислотно-щелочное состояние водной фазы, не допускающее содержания в ней значимых концентраций CO_3^{2-} , благоприятно для сохранения высоких концентраций Ca^{2+} в растворе. Добавление органических веществ к тем же системам при аналогичных граничных условиях основательно уменьшает Eh их водной фазы. Как следует из табл. 9.11 и рис. 9.16, при тех же $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ и Т : Ж ≈ 10 Eh водной фазы уменьшается до –350 мВ и менее, при меньших значениях P_{CO_2} ($10^{-3,4}$) становится еще меньше (–400 мВ). На рис. 9.16 хорошо видно, как перемещаются фигуративные точки результирующих водных растворов под влиянием органических веществ в сторону меньших значений Eh и соответственно больших pH при аналогичных P_{CO_2} . Это явление изменения окислительно-восстановительного состояния водной фазы под влиянием содержащихся в породах органических веществ имеет чрезвычайно важные последствия: а) карбонатные равновесия водной фазы смещаются в сторону освобождения ее от кальция, б) сера трансформируется по схеме $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- (\text{H}_2\text{S})$, в результате чего снижается концентрация SO_4^{2-} .

Таблица 9.11

Метаморфизация Cl-Na растворов и морской воды в песчано-глинистых породах, содержащих (не содержащих) органические вещества, мг/л (программа GIBBS, 25 °C, T : Ж = 1, P_{CO₂} = 10⁻² бар)

Компоненты и показатели	Породы, не содержащие органических веществ		
	чистая вода	раствор NaCl, 10 г/л	морская вода, 35 г/л
K	18,30	19,9	137,0
Na	8989	13200	20600
Mg	0,33	0,4	5,88
Ca	0,013	0,014	0,6
Cl	<0,1	6560	22700
SO ₄	6435	6450	9390
HCO ₃ + CO ₃	12813	12400	3460
pH	8,84	8,799	8,267
Eh, В	-0,306	-0,290	-0,262
Формула химического состава	$M_{28} \frac{(HCO_3 + CO_3)61SO_4 39}{Na99}$	$M_{39} \frac{(HCO_3 + CO_3)39Cl135SO_4 26}{Na99}$	$M_{56} \frac{Cl172SO_3(HCO_3 + CO_3)6}{Na99}$
Компоненты и показатели	Породы, содержащие органические вещества		
	чистая вода	раствор NaCl, 10 г/л	морская вода, 35 г/л
K	11,8	18,5	45,5
Na	8540	13200	20600
Mg	0,2	0,27	0,76
Ca	<0,01	0,1	0,1
Cl	0,1	6560	22800
SO ₄	0,44	0,47	0,26
HCO ₃ + CO ₃	17350	18150	12300
pH	8,965	8,935	8,744
Eh, В	-0,353	-0,348	-0,339
Формула химического состава	$M_{56} \frac{(HCO_3 + CO_3)99}{Na99}$	$M_{38} \frac{(HCO_3 + CO_3)61Cl138}{Na99}$	$M_{56} \frac{Cl176(HCO_3 + CO_3)24}{Na99}$

Таблица 9.12

Метаморфизация рассолов различной минерализации в породах,
содержащих органическое вещество, мг/л
(программа GIBBS, 25 °С, Т : Ж = 1, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ бар)

Компоненты и показатели	Минерализация 221 г/л	
	исходный состав	метаморфизованный состав
К	998	1640
Na	78700	86800
Mg	1810	1950
Ca	5040	97,3
Cl	131000	141000
SO ₄	2380	0,11
HCO ₃ + CO ₃	280	404
pH	6,2	8,178
Eh, мВ	-200	-246
Формула химического состава	$M_{221} \frac{\text{Cl}198,6}{(\text{Na} + \text{K})89,6\text{Ca}6,6}$	$M_{232} \frac{\text{Cl}199,8}{\text{Na}95\text{Mg}4}$

Компоненты и показатели	Минерализация 99 г/л	
	исходный состав	метаморфизованный состав
К	875	805
Na	30125	40600
Mg	1820	299
Ca	4500	18,8
Cl	59100	63800
SO ₄	2660	0,06
HCO ₃ + CO ₃	80	635
pH	6,1	7,48
Eh, мВ	-200	-264
Формула химического состава	$M_{99} \frac{\text{Cl}196,7}{(\text{Na} + \text{K})78,4\text{Ca}13,2\text{Mg}8,4}$	$M_{106} \frac{\text{Cl}199,4}{(\text{Na} + \text{K})98,2}$

Поясним сказанное. Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала растворов имеет следствием перевод фигуративных точек этих растворов из области околонейтрального кислотно-щелочного состояния в область значенный pH, превышающих 8,5–9,0 (рис. 9.16). Это приводит к сдвигу карбонатных равновесий в сторону CO₃²⁻ (HCO₃⁻ + OH⁻ = CO₃²⁻ + H₂O) и к образованию CaCO₃, что демонстрирует состав новообразующихся минералов (твёрдой фазы), полученных при моделировании. Поэтому при тех кислотно-щелочных состояниях водной фазы, которые получены при моделировании гидрогеохимических систем, содержащих органическое вещество, аналитически заметная концентрация каль-

Таблица 9.12 (окончание)

Компоненты и показатели	Минерализация 56 г/л	
	исходный состав	метаморфизованный состав
К	19000	326
Na		2280
Mg	660	488
Ca	1750	13,9
Cl	33200	35300
SO ₄	1440	0,04
HCO ₃ + CO ₃	190	1920
pH	6	7,64
Eh, мВ	-200	-271
Формула химического состава	$M_{56} \frac{Cl_{196,6}}{(Na+K)5,4Ca9,0}$	$M_{61} \frac{Cl_{199,6}}{Na_{99,5}}$

дия при $P_{CO_2} < 10^{-1}$ бар невозможна – результирующие растворы становятся бескальциевыми и приобретают Cl–HCO₃–Na (при малых значениях P_{CO_2} и высоких Т : Ж (1–10)) и HCO₃–Cl–Na состав (при больших величинах P_{CO_2} и низких Т : Ж-отношениях).

3. Все эти явления позволяют ответить на последний вопрос, связанный с установлением причин снижения концентрации SO₄²⁻ в низкотермальных инверсионных водах. Сильнейшее снижение окислительно-восстановительного потенциала водных растворов, взаимодействующих с породами, которые обогащены органическим веществом, при 25 °С интенсифицирует процесс сульфатредукции, эти растворы становятся практически бессульфатными (содержание SO₄²⁻ уменьшается до $n=0$, n мг/кг), но зато в составе водной фазы увеличивается концентрация HS⁻, а в составе новообразующихся минералов твердой фазы в значительном количестве (> 1%) фиксируется пирит. Таким образом, в системах, содержащих органическое вещество, мы видим явные следы трансформаций SO₄²⁻ → HS⁻ и SO₄²⁻ → H₂S. Судя по изменениям концентрации сульфидных форм серы, сульфатредукция оказывается наиболее значимой при минимальных значениях P_{CO_2} (10^{-3,4}).

4. Далее выполним подобный термодинамический анализ с гидрогеохимическими системами, содержащими Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолы. Рассчитанные изменения химического состава рассолов и их Eh–pH состояний при формировании в породах, содержащих органическое вещество, приведены в табл. 9.12.

Как и в случае с маломинерализованными Cl–Na водами, из-за присутствия в гидрогеохимических системах органического вещества фигуративные точки этих рассолов сдвигаются в область более высоких pH и соответственно более низких Eh. Такого перемещения вполне достаточно для выведения кальция из рассолов и их обесульфачивания – в результате происходит метаморфизация Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолов в Cl–Na рассолы с повышенной концентрацией HCO₃⁻ и минимальной (практически исчезающей) концентрацией SO₄²⁻; SO₄²⁻ трансформируются в соединения сульфидной серы, преимущественно HS⁻). Но баланс форм серы в растворе не сохраняется, поскольку, судя по результа-

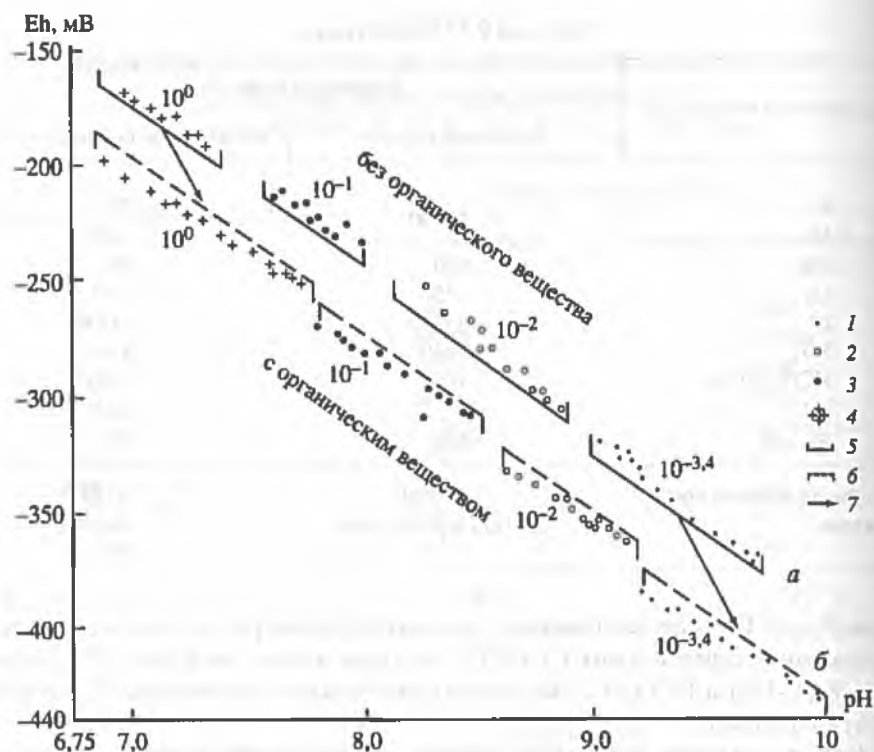


Рис. 9.16. Изменение Eh и pH водной фазы исходного Cl-Na состава с минерализацией менее 35 г/л, взаимодействующей с породами, не содержащими (а) и содержащими (б) органическое вещество (25 °С, Т:Ж = 1 - 10)

Заданные значения P_{CO_2} 1 - $10^{-3,4}$; 2 - 10^{-2} ; 3 - 10^{-1} ; 4 - 0; границы распространения фигуративных точек с разными значениями P_{CO_2} в системах: 5 - не содержащих органическое вещество; 6 - содержащих органическое вещество; 7 - направление изменения Eh-pH состояний водной фазы при ее взаимодействиях с породами, содержащими органическое вещество

там моделирования, большая часть сульфидной серы уходит в твердую фазу, образуя пирит. Таким образом, мы получаем бескальциевые и бессульфатные Cl-Na рассолы с повышенной концентрацией HCO_3^- , но вследствие изначально высокой концентрации хлора в Cl-Na-Ca рассолах метаморфизация не может значительно уменьшить их минерализацию. Такая метаморфизация даже при высоких значениях P_{CO_2} приближает их только к тем инверсионным водам, которые формируются в древних структурах. В табл. 9.12 показано, как влияет снижение минерализации Cl-Na-Ca рассолов на их метаморфизацию в породах, содержащих органические вещества. Это влияние выражается только в значительном росте концентрации $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, которая увеличивается при уменьшении минерализации рассолов. В результате формируются воды Cl-Na состава с высокой концентрацией $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, но по минерализации они опять-таки остаются высокоминерализованными рассолами, при этом чем большими Т:Ж-отношениями характеризовались гидрогеохимические системы, тем большую минерализацию приобретают рассолы.

В заключение сделаем два дополнительных вывода, важных для последующих построений:

– при аналогичных граничных условиях водная фаза систем, содержащих органическое вещество (ОВ), всегда имеет гораздо большие концентрации HCO_3^- , чем аналогичные по граничным условиям системы, в которых оно отсутствует. Очевидно, что присутствующее в породах органическое вещество надо рассматривать в качестве дополнительного источника карбонатных ионов;

– при взаимодействиях в гидрогеохимических системах породы, содержащие органическое вещество – растворы различной минерализации – CO_2 , происходит сильнейшее увеличение минерализации результирующей водной фазы. Таким образом, результирующие растворы с минерализацией менее 35 г/л могут быть получены только при минерализации исходных Cl–Na растворов менее 10 г/л. При этом рост Т : Ж-отношений до 10 в гидрогеохимических системах означает значительное увеличение минерализации результирующих растворов, которая превышает 35 г/л, особенно с увеличением P_{CO_2} . Поэтому при взаимодействии с породами даже морской воды минерализация результирующих растворов уже при Т : Ж = 1 будет гораздо больше 35 г/л. Исходя из этого мы делаем вывод, что при задаваемых граничных условиях (Т : Ж = 1+20; $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.4} + 10^0$; $C_{\text{орг}} = 0,2+2\%$) исходными для формирования высококарбонатных, лишенных кальция и сульфатов вод с минерализацией менее 35 г/л, могут быть только растворы с минерализацией менее 10 г/л, а их метаморфизация должна происходить при Т:Ж ≤ 10 и $P_{\text{CO}_2} \leq 10^{-2}$ бар.

9.5.5. Результаты термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода–вода.

Температурная метаморфизация подземных вод различного химического состава

На формирование высококарбонатных инверсионных вод, происходящее на больших глубинах (1500–4500 м), особенно в условиях альпийских геоструктур с высоким геотермическим градиентом, активно влияет геотемпературное поле. Это влияние заключается в том, что температура высококарбонатных вод, содержащих 4–5 г/л $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, может достигать 100–130 °С, при этом в большинстве случаев такие воды по преобладающему составу растворителя остаются хлоридно-натриевыми даже при небольшой (< 25 г/л) минерализации. Статистический анализ показывает, что содержание SO_4^{2-} в таких водах, как правило, не превышает 1 г/л, причем максимальная концентрация этого иона (> 1 г/л) обычно содержится в водах с температурой, не превышающей 60–70 °С. При большей температуре концентрация SO_4^{2-} уменьшается. Результаты моделирования представлены в табл. 9.13 и на рис. 9.7, где видны сильнейший сдвиг Eh состояния результирующих растворов в сторону значительного снижения их окислительно-восстановительного потенциала и разнонаправленные изменения рН при разных температурах. Так, до 100 °С происходит закономерное увеличение рН при уменьшении Eh, особенно при низких значениях P_{CO_2} , но при большей температуре знак изменения рН меняется на обратный и при 150 °С снижение Eh сопровождается уменьшением рН, отсюда следуют все дальнейшие выводы о метаморфизации химического состава подземных вод при высокой температуре.

1. Высокая концентрация $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ может удерживаться в водных растворах только до температуры 75–100 °С. При большей температуре растворимость CO_2 в растворах падает настолько, что удержание в них высокой концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ становится невозможным. В более высокотемпературных

Таблица 9.13

Температурная метаморфизация $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ вод и Cl-Na-Ca рассолов в породах, содержащих ОВ , мг/л (программа GIBBS, $T: \text{Ж} = 1$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ бар)

Компоненты и показатели	Исходный состав	°C		
		25	100	150
K	22,4	18,6	72,0	79,8
Na	5044	13600	5950	2350
Mg	121	0,246	0,01	0,001
Ca	24	0,02	0,5	0,29
Cl	3009	3250	3190	3170
SO_4	51	0,21	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
HS	-	$8,7 \cdot 10^{-2}$	116,82	225,72
H_2S	-	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-1}$	3,71
HCO_3	7137	144,57	2342,4	105,53
CO_3	840	2316	1248	4,11
CH_4^*	-	$1,70 \cdot 10^{-2}$	46,08	2016
H_2	-	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$
pH	8,5	9,014	8,87	7,923
Eh, мВ	-	-356	-561	-614
Формула химического состава	$M_{16} \frac{\text{HCO}_3 51 \text{Cl} 37 \text{CO}_3 12}{\text{Na} 95 \text{Mg}_4}$	$M_{34} \frac{\text{HCO}_3 58 \text{Cl} 23 \text{CO}_3 19}{\text{Na} 100}$	$M_{13} \frac{\text{Cl} 52 \text{CO}_3 24 \text{HCO}_4 22 \text{HS} 2}{\text{Na} 99,3 \text{K} 0,7}$	$M_{5,9} \frac{\text{Cl} 91 \text{HS} 7 \text{HCO}_3 2}{\text{Na} 98 \text{K} 2}$

Компоненты и показатели	Исходный состав	°C		
		50	100	150
K	998	4190	4330	3320
Na	78700	87200	87000	87300
Mg	1810	710	85,8	34,8
Ca	5040	771	1370	1850
Cl	131000	142000	141000	142000
SO_4	2380	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^{-7}$
HS	-	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,63	5,81
H_2S	-	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-1}$	3,50
HCO_3	280	82,96	12,81	2,68
CO_3	-	$3,06 \cdot 10^{-1}$	$8,04 \cdot 10^{-1}$	$7,08 \cdot 10^{-3}$
CH_4^*	-	$2,67 \cdot 10^{-1}$	40,96	1792
H_2	-	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
pH	6,2	6,979	6,635	6,289
Eh, мВ	-200	-292	-393	-475
Формула химического состава	$M_{221} \frac{\text{Cl} 198,6}{(\text{Na} + \text{K}) 89,6 \text{Ca} 6,6}$	$M_{235} \frac{\text{Cl} 199,9}{\text{Na} 95 \text{K} 3}$	$M_{234} \frac{\text{Cl} 199,9}{\text{Na} 95 \text{K} 3 \text{Ca} 2}$	$M_{235} \frac{\text{Cl} 199,9}{\text{Na} 95 \text{Ca} 2 \text{K} 2}$

Таблица 9.13 (окончание)

Компоненты и показатели	Исходный состав	°C		
		50	100	150
K	19000	93,2	318	795
Na	660	28100	23900	22600
Mg	1750	0,133	0,02	0,01
Ca	33200	0,373	3,74	45
Cl	1440	3600	35500	35600
SO ₄	-	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,061 \cdot 10^{-5}$
HS	-	0,68	29,37	34,98
H ₂ S	-	$4,93 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-1}$	3,64
HCO ₃	190	4270	581,94	16,04
CO ₃	-	600	108	$1,61 \cdot 10^{-1}$
CH ₄ *	-	$2,88 \cdot 10^{-1}$	44,8	1952
H ₂	-	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
pH	6	8,67	8,244	7,02
Eh, мВ	-200	-401	-513	-538
Формула химического состава	$M_{56} \frac{Cl_{196,6}}{(Na+K)85,4Ca9,0}$	$M_{64} \frac{Cl_{191,9}HCO_3,6,3CO_3,1,8}{Na99,8K0,19}$	$M_{60} \frac{Cl_{198,6}HCO_3,0,9CO_3,0,4}{N99,2K0,8}$	$M_{59} \frac{Cl_{199,9}}{Na97,7K2Ca0,2}$

* Условные цифры, поскольку переход CH₄ в газовую фазу при увеличении температуры в прасчете не учтен.

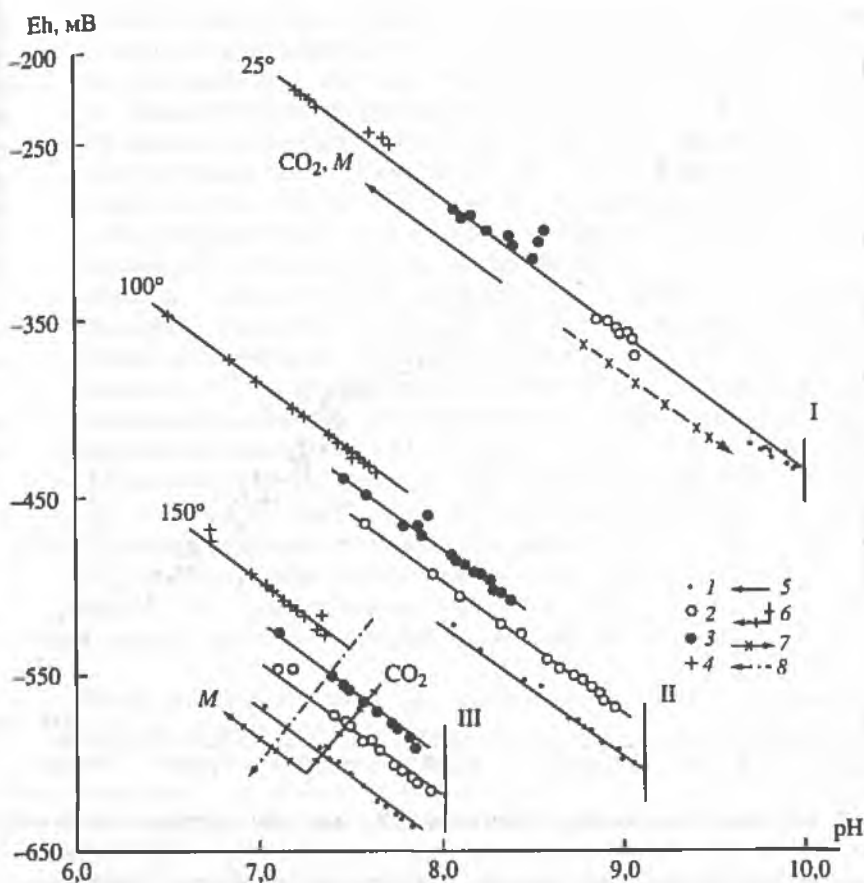


Рис. 9.17. Изменение Eh и pH водной фазы исходного Cl-Na, Cl-HCO₃-Na и HCO₃-Cl-Na состава с минерализацией менее 35 г/л при увеличении температуры взаимодействия с песчано-глинистыми породами (программа GIBBS; 25 °С, Т:Ж = 1 + 10)

Заданные значения P_{CO_2} 1 - $10^{-3.4}$, 2 - 10^{-2} ; 3 - 10^{-1} ; 4 - 1 бар, направление изменения Eh-pH состояний водной фазы с увеличением P_{CO_2} и минерализации: 5 - при 25 °С, 6 - при 100-150 °С; направление изменений pH водной фазы при уменьшении ее Eh: 7 - при низкой температуре; 8 - при высокой температуре; границы изменения Eh-pH состояний водной фазы при температуре: I - 25 °С, II - 100 и III - 150 °С

водах с низким Eh среди форм углерода преобладают уже не карбонатные анионы, а соединения углерода с водородом (CH₄ и, видимо, следующие углеводороды). Поэтому при температуре 100 °С и более основной формой углерода в высокотемпературной водной среде становится CH₄, концентрация которого быстро растет при увеличении температуры, так, при 150 °С она уже на несколько порядков превышает концентрацию HCO₃⁻ + CO₃²⁻ (табл. 9.13). В результате происходит трансформация HCO₃-Cl-Na и Cl-HCO₃-Na вод в чисто Cl-Na геохимические типы, что в общем соответствует природному химическому составу высокотемпературных вод [Кононов, 1983].

2. Совместно с этими трансформациями в высокотемпературных растворах уменьшается концентрация SO₄²⁻. Ранее (в разделе 9.4) нами на примере термальных углекислых вод в массивах кристаллических пород было показано, что при

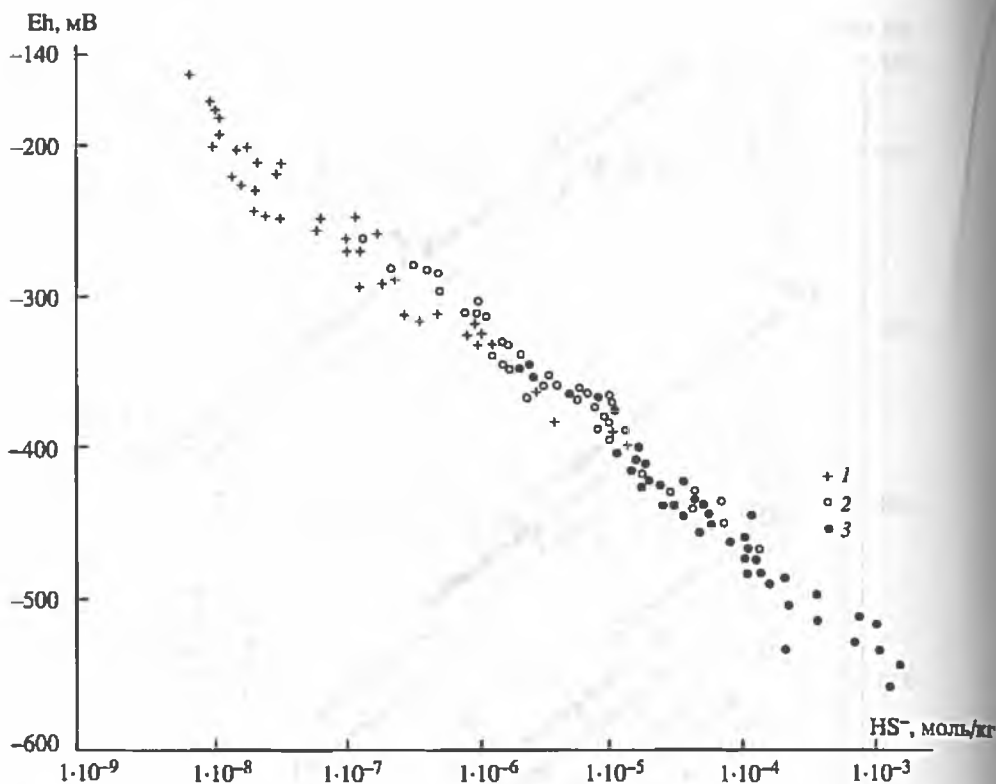


Рис. 9.18. Расчетные изменения концентрации HS^- при температурных трансформациях $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^-$ в подземных водах различного химического состава и влияние этих концентраций на окислительно-восстановительный потенциал подземных вод (программа GIBBS; 25 °C, Т:Ж = 1 + 10; $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,4} + 10^{-1}$ бар)

Заданные температуры, °C: 1 - 50; 2 - 100; 3 - 150

температуре > 100 °C происходит абиохимическая восстановительная трансформация сульфатных форм серы в сульфидные ($\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$).

Это согласуется с результатами геохимических исследований изменения форм серы при высокой температуре [Дьячкова, Ходаковский, 1968]. Оказалось, что процесс восстановления сульфатной серы весьма важен для избавления высокотемпературных карбонатных вод от всех форм серы, поскольку образующиеся сульфидные формы серы фиксируются в твердой фазе моделируемых гидрогеохимических систем в виде пирита, количество которого в твердой фазе растет пропорционально температуре. Поскольку система серы является потенциалзадающей, последствия процесса температурных трансформаций серы отражаются в резком уменьшении окислительно-восстановительного состояния результирующих растворов (рис. 9.18): чем больше температура, при которой происходят взаимодействия в гидрогеохимических системах, тем большая концентрация HS^- формируется в водной фазе, тем значительно уменьшается ее Eh. При температуре ~ 150 °C окислительно-восстановительный потенциал водной фазы даже в околонеutralных средах опускается ниже -500 мВ.

3. Как сказано ранее, такое снижение окислительно-восстановительного потенциала растворов сопровождается значительным уменьшением их рН (рис. 9.17), это определяет формирование условий, благоприятных для увеличения концентрации кальция в высокотемпературных растворах. Таким образом, высокотемпературные трансформации растворов приводят не только к формированию малокарбонатных и малосульфидных вод Cl-Na состава, но и к дальнейшей их температурной метаморфизации в Cl-Na-Ca воды. При этом чем больше температура растворов, тем больше сдвиг фигуративных точек в сторону меньших рН и тем больше вероятность трансформации Cl-Na вод в кальциевую сторону.

Следовательно, температурное уменьшение окислительно-восстановительного потенциала растворов "полезно" для формирования геохимического облика типичных инверсионных вод, но только до тех пор, пока оно сопровождается увеличением рН, т.е. до температуры ~100 °С. В этом диапазоне условия формирования высококарбонатных бескальциевых вод определяются двумя факторами – парциальным давлением CO₂ в гидрогеохимических системах и минерализацией их водной фазы. Чем меньше минерализация воды, тем больше сдвиг фигуративных точек в сторону больших рН и концентраций HCO₃⁻ и, наоборот, чем большей оказывается минерализация растворов, тем выше их способность сохранять рН и соответственно концентрацию карбонатных ионов. Из этих положений следует, что высокоминерализованные кальциевые рассолы менее подвержены температурной метаморфизации в высококарбонатные инверсионные воды.

Таким образом, температурная трансформация растворов во взаимодействующих системах порода–вода в высококарбонатные бескальциевые воды возможна только до некоторого температурного предела, определяемого минерализацией растворов: чем больше их минерализация, тем меньше способность к температурным трансформациям в содовом направлении. Благоприятный эффект температурной метаморфизации для менее минерализованных (< 35 г/л) растворов сохраняется до температуры ~100 °С, у более минерализованных рассолов он гораздо меньше. При температурных условиях, превышающих этот предел, метаморфизация водной фазы направлена в сторону формирования бескарбонатных, бессульфатных Cl-Na рассолов с увеличивающейся концентрацией кальция.

9.5.6. Обсуждение результатов термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода–вода с позиций определения условий, необходимых для формирования опресненных высококарбонатных инверсионных подземных вод

Результаты термодинамического моделирования показали, что в зависимости от общей геологической ситуации инверсионные воды могут формироваться как под влиянием органического вещества в породах, так и в зависимости от геотермической ситуации. При 25–70 °С и определенных значениях P_{CO_2} ($10^{-3,4} + 10^{-2}$) роль органического вещества в породах в формировании геохимического облика инверсионных вод может быть основополагающей и сводиться к формированию таких Eh–рН состояний подземных вод, которые "освобождают" эти воды от кальция и сульфатов (через инициирование процессов сульфатредукции) и увеличивают в них концентрацию карбонатных ионов. Другой важнейший фактор в формировании геохимического облика инверсионных вод – геотермические условия в гидрогеологических структурах. Этот фактор

действует в пределах 75–100 °С независимо от присутствия (отсутствия) органических веществ в гидрогеохимических системах, а геохимический эффект выражается в создании таких окислительно-восстановительных состояний в подземных водах, которые освобождают их от Ca^{2+} и сульфатов. Таким образом, в обоих случаях главенствующими в формировании геохимического облика инверсионных вод надо считать окислительно-восстановительные процессы, изменяющие геохимическую среду подземных вод и создающие в них условия, при которых существование кальция и сульфатов в водной фазе невозможно.

Другая важная особенность формирования геохимического облика инверсионных вод заключается в различной способности первичных водных субстратов направленно изменять свой химический состав под влиянием окислительно-восстановительных процессов. Ранее мы показали, что возможны два способа формирования типичных высококарбонатных и маломинерализованных инверсионных вод. Первый заключается в прямой метаморфизации исходных маломинерализованных вод по так называемому содовому направлению; второй – в обратной метаморфизации (по М.Г. Валяшко) морской воды и ранее сформированных явлениями галогенеза Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na рассолов.

Полученные нами материалы указывают, что первый путь метаморфизации гораздо вероятнее. Достаточно просто можно получить относительно минерализованные (до 35 г/л) высококарбонатные бескальциевые и бессульфатные воды из еще менее минерализованных исходных вод, но трудно их получить из высокоминерализованных кальциевых рассолов. Хотя некоторое подобие последнего процесса намечается, но только при многократном (во много раз) разбавлении этих рассолов и соответствующем сильнейшем снижении их окислительно-восстановительной буферности. Но в этом случае уже при небольших значениях $T : Ж$ -отношения (>1) взаимодействие таких разбавленных вод с породами возвращает их к минерализации, превышающей минерализацию морской воды. Это позволяет нам сделать вывод, что обратная метаморфизация высокоминерализованных хлоридных рассолов в карбонатные маломинерализованные воды (терминология М.Г. Валяшко) маловероятна. Для ее реализации необходимы: а) сильнейшее (в 10–20 раз) разбавление исходных высокоминерализованных кальциевых рассолов для снижения их $Eh-pH$ буферности; б) резкое снижение $T : Ж$ -отношений в реальных водоносных горизонтах, т.е. необходимо сильное изменение граничных условий формирования подземных вод, что для медленно эволюционирующих гидрогеологических структур с их относительной временной стабильностью и инерционностью малореально. Таким образом, при формировании геохимической зональности подземных вод в глубоких гидрогеологических структурах всегда более вероятны прямые направления их метаморфизации, при этом объективно могут реализоваться два основных направления такой метаморфизации (ранее они рассмотрены в разделе 9.3):

– первое направление определяется метаморфизацией вод по кальциевому направлению. Формирование таких вод происходит при постоянно высоких отношениях $2m\text{Ca}^{2+} > m\text{HCO}_3^- + 2m\text{HCO}_3^{2-}$ и завершается формированием Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na рассолов, увеличивающих минерализацию в ходе дальнейшей эволюции в породах до 200–300 г/л и более. Формируются эти рассолы при высоких значениях $T : Ж$ -отношений и низких P_{CO_2} . Направление геохимической эволюции таких рассолов показано на рис. 9.4.

– второе направление метаморфизации подземных вод – содовое, оно противоположно кальциевому направлению и заключается в метаморфизации исходно маломинерализованных вод при постоянно увеличивающихся в них

соотношениях $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{HCO}_3^{2-} > 2m\text{Ca}^{2+}$. Оно завершается формированием HCO_3^- -Na, HCO_3^- -Cl-Na типов (вод при высоких значениях P_{CO_2} и низких Т : Ж-отношениях), а также Cl- HCO_3^- -Na и Cl-Na геохимических типов вод (при более высоких Т : Ж-отношениях и меньших P_{CO_2} в гидрогеохимических системах).

Но из изложенного следует, что формирование типичных высококарбонатных инверсионных вод требует появления в исходных гидрогеохимических системах маломинерализованных (минерализация < 10 г/л) вод, поэтому естественно возникает вопрос: что является источником таких маломинерализованных вод в глубоких гидрогеологических структурах? Эта проблема в гидрогеологии не нова – признаки присутствия таких маломинерализованных вод в глубоких гидрогеологических структурах уже давно известны: во многих гидрогеологических работах, посвященных формированию инверсионной геохимической зональности подземных вод, рассматриваются различные причины опреснения рассолов в глубоких горизонтах (см. табл. 9.9).

Среди множества представлений и гипотез, объясняющих опреснение подземных вод в глубоких горизонтах (древняя инфильтрация атмосферных осадков; большая гидродинамическая активность горизонтов, содержащих опресненные воды; подземное испарение и конденсация водно-углеводородных смесей; отжим поровых и связанных вод; дегидратация глинистых минералов), нашим результатам наиболее соответствуют гипотезы отжима поровых и связанных вод и дегидратация глинистых минералов. Причины нашего обращения к ним заключаются в следующем.

1. Только явлениями отжима и дегидратации можно объяснить выделение такого большого количества маломинерализованных вод, которое необходимо для формирования инверсионных вод с минерализацией менее 35 г/л. Эти закономерно возникающие на катагенетической стадии литификации пород явления создают мощные источники маломинерализованной воды и обеспечивают низкие значения Т : Ж-отношения, необходимые для формирования инверсионных вод. Известно, что при увеличении давления сначала отжимается свободная (поровая) вода, близкая по минерализации и хлоридности к морской воде, затем рыхлосвязанная, и наконец прочносвязанная. Соответственно по мере увеличения накладывающегося давления минерализация отжимаемых вод и их хлоридность уменьшаются [Мухин, 1965]. Напомним, что прочносвязанная вода является наименее минерализованной, "чистой" водой. Масштабы отделения таких маломинерализованных вод из пород глубоких гидрогеологических структур оказываются значительными. Так, по данным Дж. Хэнора (1982), при уплотнении каждого кубического метра твердого осадка усредненные глины и сланцы способны выделить $3,5 \cdot 10^3$ л воды, а усредненный песчаник – $0,7 \cdot 10^3$ л. При этом максимальное количество воды отделяется из пород на глубине ~ 3000 м на стадии дегидратации пород.

Вопросам отжима воды из пород и участия в этом процессе дегидратации глин посвящены многие работы [Ломтадзе, 1958, 1959; Мухин, 1965; Burst, 1969; Калодий, 1983]. Для нас особенно важны положения Дж. Берста (1969), который на примере нефтегазоносных структур Мексиканской впадины показал, что активная дегидратация глин наступает под воздействием температуры 100–135 °С, соответствующей глубинам 2500–4000 м. Этот автор решающее значение в дегидратации глин отводит температуре, что согласуется с результатами наших исследований. По данным М.С. Бурштар и др. (1973), отжим связанных вод в северокавказских структурах происходит на глубинах более

3000 м, после того как на меньших глубинах произошло отжатие поровой воды, т.е. это вполне реальное явление, согласующиеся с глубиной формирования инверсионных вод.

2. Из работ В.Д. Ломтадзе (1958, 1959) известно, что для нефтегазовых структур выявлена синхронность выделения органического вещества из пород с началом отжима из них связанной воды. По материалам Ю.В. Мухина (1965), выделение органических веществ из пород должно происходить одновременно с выжиманием связанных вод и, по-видимому, оно пропорционально количеству последних. Расчеты этого автора показали, что в нефтегазоносных структурах из пород отделяется значительная масса органических веществ. Так, в ходе тектонической эволюции майкопских глин в Азово-Кубанском бассейне из каждого кубометра породы было отжато 1,22 кг битумов, что при мощности пород 850 м дает около 1 млн т/км² их площади.

3. Наконец, в инверсионных опресненных водах изотопные соотношения наиболее соответствуют тем значениям, которые являются показателем дегидратации глин, они характеризуются положительным сдвигом по кислороду и отрицательным по водороду [Никаноров и др., 1983; Селецкий, 1978–1983].

Очевидно, что все эти положения наиболее приложимы к молодым структурам альпийской зоны, где, во-первых, формируется элизионный и термогидродинамический режим формирования подземных вод [Колодий, 1983] и где вследствие реализации сверхвысоких давлений и высоких геотермических градиентов процессы отжима маломинерализованных связанных вод и дегидратации наиболее активно влияют на формирование химического состава глубоких подземных вод и, во-вторых, всегда существует необходимая для формирования высококарбонатных вод концентрация CO₂.

В заключение этой главы мы должны пояснить, что означают рассмотренные здесь граничные условия в терминах гидрогеологии. В реальных равновесных гидрогеохимических системах Т : Ж-отношения являются функцией пористости пород, скорости движения подземных вод и в целом интенсивности и времени водообмена. Чем меньше пористость пород и интенсивность водообмена, тем более активны взаимодействия подземных вод с породами, тем большие массы пород перерабатываются этими водами и соответственно тем большими оказываются Т : Ж-отношения между провзаимодействовавшими массами пород и подземных вод. Поэтому чем больше время взаимодействия подземных вод с породами, тем большими будут Т : Ж-отношения. Анализ вероятных значений Т : Ж-отношений в реальных гидрогеохимических системах показал, что их диапазон может быть значительным. Так, в артезианских бассейнах альпийских краевых прогибов, особенно в условиях геостатического элизионного режима, значения типичных Т : Ж-отношений варьируют около 10. В древних палеозойских структурах типа Предуральяского прогиба и особенно в платформенных структурах типа Припятского и Ангаро-Ленского бассейнов в условиях сниженной пористости (<10–5%) и гидростатического режима, приближающегося к равновесному, значения Т : Ж-отношения увеличиваются до 50–100.

В этой главе продемонстрирован новый подход к установлению генезиса химического состава минерализованных вод и рассолов глубоких гидрогеохимических структур. Его суть заключается в количественном анализе эффективности геохимических процессов в зависимости от граничных условий их протекания. В природных геолого-гидрогеологических ситуациях к таким граничным условиям относятся Т : Ж-отношения между взаимодействующими массами пород и подземных вод, открытость (закрытость) гидрогеохимических систем

по CO_2 и температура. Установлено, что различные сочетания этих граничных условий при определенной континентальной или морской подготовке исходных вод могут формировать весь спектр геохимических типов подземных минерализованных вод и рассолов.

Такой подход к анализу формирования минерализованных вод и рассолов с позиций влияния комплекса граничных условий позволил понять многие неясные до настоящего времени стороны формирования рассолов в кристаллических щитах, определить причины различного направления ("кальциевой" и "содовой" — "карбонатной") геохимической эволюции хлоридных рассолов в гидрогеологических структурах, по-новому рассмотреть проблему формирования в них инверсионной гидрогеохимической зональности и причины возникновения разнообразных геохимических типов вод в однородных по составу силикатных породах. В основе этого подхода лежат положения, разработанные Л. Харди и Г. Эгстером [1970], в соответствии с которыми различная направленность геохимической эволюции рассолов обусловлена граничными условиями, определяющими увеличение в них концентраций геохимических антагонистов — кальция и карбонатных анионов. Эти положения, которые разработаны применительно к геохимическим процессам, происходящим при испарительном концентрировании, показали высокую разрешающую способность и при изучении направленности геохимических процессов формирования химического состава рассолов в недрах. Оказалось, что положения Харди—Эгстера о геохимической эволюции рассолов приложимы и к познанию генезиса подземных минерализованных вод и рассолов. Это подтверждает утверждение В.И. Вернадского о том, что подземные воды надо рассматривать как часть общей системы формирования природных вод Земли.

Разумеется, продемонстрированный в этой главе подход к генетическому анализу формирования химического состава минеральных вод и рассолов не исключает классических представлений, основанных на геохимической эволюции процессов галогенеза. Совершенно очевидно, что эти различные, на первый взгляд, подходы должны развиваться одновременно, дополняя друг друга. Мы полагаем, что дальнейшее развитие геохимии рассолов должно сочетать оба направления, которые рассмотрены в главах 8 и 9.

Глава 10

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Для научного объяснения явлений зональности в распространении подземных вод чрезвычайно важен открытый В.В. Докучаевым закон естественно-исторической зональности в природе. Зональные явления в гидрогеологии широко распространены. Известны разные виды зональности: по площади и глубине, грунтовых и глубоких напорных вод; 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 в отрицательных структурах земной коры – платформах, краевых прогибах и межгорных впадинах, для которых в результате глубокого бурения на нефтегазовых площадях получены новые обширные материалы о зональности не только общего химического состава подземных вод, но и о распределении в них газов, органических веществ, микрофлоры и микрокомпонентов.

В пределах горно-складчатых областей, характеризующихся широким развитием трещинно-жильных водонапорных систем, гидрогеохимическая зональность изучена гораздо меньше.

10.1. Горизонтальная зональность химического состава грунтовых вод

Гидролог П.В. Отоцкий, ученик В.В. Докучаева, впервые (1914) в пределах европейской части России выделил четыре широтные зоны грунтовых вод, различающиеся глубиной залегания и минерализацией: 1) неглубокие, переходящие в поверхностные, слабоминерализованные, богатые органическими веществами грунтовые воды (полярно-тундровая полоса); 2) неглубокие, умеренно минерализованные воды (лесная полоса); 3) местами глубокие, в различной степени минерализованные воды (степная полоса); 4) глубокие значительно минерализованные воды (южнее степной полосы).

Зональное распространение грунтовых вод нашло отражение на карте, составленной В.С. Ильиным (1922) для европейской части бывш. СССР. Теоретическое рассмотрение 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 вод (семь зон), В.С. Ильин выделил и аazonальные. Принципы такого выделения зон грунтовых вод О.К. Ланге использовал для составления схематической карты грунтовых вод азиатской части бывш. СССР.

Генетическое обоснование широтного распределения грунтовых вод с различным химическим составом дал Г.Н. Каменский. 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 в зависимости от литологии пород и геоморфологических факторов могут встречаться воды с различной минерализацией и составом – от пресных до соленых. Например, на водоразделах при глубоком залегании воды могут быть пресными, а в долинах рек (при неглубоком залегании и более интенсивном испарении) 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 (1977) 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 (1998) обобщил анализы подземных вод зоны гипергенеза для 66 районов земного шара, вычислил средний химический состав подземных вод зон выщелачивания и континентального засоления и в целом для зоны гипергенеза (табл. 10.1), а также вычислил среднюю формулу химического состава грунтовых вод для зон выщелачивания и континентального засоления:

1) зона выщелачивания

$$M_{0,24} = \frac{\text{HCO}_3 80,7 \text{ Cl } 9,4 \text{ SO}_4 8,8 \text{ NO}_3 1 \text{ F } 0,3}{\text{Ca } 46,4 \text{ Mg } 31,5 \text{ Na } 20,3 \text{ K } 1,7} \text{ pH } 6,75;$$

2) зона континентального засоления

$$M_{1,36} = \frac{\text{Cl } 37,3 \text{ SO}_4 32,5 \text{ HCO}_3 29,3 \text{ NO}_3 0,5 \text{ F } 0,4}{\text{Na } 56,7 \text{ Ca } 21,7 \text{ Mg } 19,3 \text{ K } 2,3} \text{ pH } 7,5.$$

Зональное распределение характерно и для органических веществ в грунтовых водах. Так для северных и северо-восточных районов территории России характерно более высокое содержание органических веществ в грунтовых водах ($C_{\text{орг}} \sim 35$ мг/л), чем для южных и юго-западных районов ($C_{\text{орг}} = 20 + 25$ мг/л). Это обусловлено более низкой среднегодовой температурой, 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 гумусовым органическим веществом. 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.

Таблица 10.1

Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза [Шварцев, 1998]

Компоненты	Единицы измерения	Подземные воды провинций выщелачивания					Подземные воды провинции континентального засоления	Среднее для вод зоны гипергенеза
		тропического и субтропического климата	многолетней мерзлоты	умеренного климата	горных областей	среднее		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	—	6,40	6,53	6,82	7,23	6,75	7,50	6,90
HCO ₃ ⁻	мг/л	109	82,8	222	169	146	349	187
SO ₄ ²⁻		7,10	4,05	18,2	20,3	12,4	304	70,7
Cl ⁻		7,35	4,67	15,9	12,7	10,1	258	59,7
NO ₃ ⁻		1,52	0,31	2,13	2,26	1,56	5,78	2,40
F ⁻		0,22	0,19	0,26	0,25	0,23	1,47	0,48
NO ₂ ⁻		0,07	0,03	0,10	0,20	0,10	0,53	0,19
Na ⁺		10,9	6,64	23,8	13,8	13,8	260	67,6
Ca ²⁺		16,6	16,8	38,3	37,8	27,4	86,4	39,2
Mg ²⁺		8,07	5,56	16,5	14,5	11,2	46,2	18,2
K ⁺		2,25	0,83	2,74	1,56	1,84	18,4	5,15
NH ₄ ⁺		0,09	1,09	0,52	0,37	0,52	0,85	0,59
SiO ₂		20,9	8,63	13,3	15,2	14,5	31,3	17,9
Сумма		185	135	354	288	239	1360	469
CO ₂ св		63,1	12,4	20,7	8,11	26,1	28,8	26,6
C _{орг}		6,62	12,3	9,86	3,72	8,12	8,96	8,29
Fe	мкг/л	251	328	689	429	424	710	481
Al		147	216	165	236	190	370	226
Sr		47,5	20,8	185	102	88,7	560	183
Br		10,9	8,46	85,6	58,1	40,8	263	85,2
B		37,7	20,2	55,9	27,9	35,4	248	77,9
P		71,8	22,6	98,2	34,9	56,9	62,6	58,0
Mn		42,4	12,7	59,2	22,7	34,3	135	54,5
Zn		37,6	22,4	42,8	18,4	30,3	85,6	41,4
Ba		9,11	9,09	25,3	14,1	14,4	33,6	18,3
Ti		3,35	4,09	8,82	11,6	6,96	59,1	17,4
Li		2,21	4,08	10,7	7,73	6,20	39,7	13,0
I		12,0	2,19	5,59	4,25	6,00	9,95	8,02
Cu		4,63	2,44	4,85	4,06	4,00	11,9	5,58
Ni		4,92	1,84	3,45	2,22	3,11	5,47	3,58
Cr		2,25	2,34	2,83	3,71	2,78	4,03	3,03
Pb		2,05	1,52	3,10	2,04	2,18	6,12	2,97
Rb		2,22	1,42	2,55	1,06	1,81	2,05	1,86
Mo		1,55	0,78	0,89	1,34	1,16	4,12	1,75
As		<2,0	0,86	1,64	1,51	1,34	1,93	1,46
V		1,23	0,64	1,28	0,91	1,01	2,65	1,34
U		0,90	0,25	0,51	0,57	0,56	4,32	1,31
Zr		—	1,13	1,51	0,85	1,16	1,37	1,20
Se		0,13	—	0,64	0,57	0,45	1,78	0,72
Sb		—	0,91	0,55	0,45	0,64	0,86	0,68
La		—	1,11	—	0,24	0,67	—	0,67
Nb		—	0,48	<1,40	0,43	0,45	—	0,45
Co		0,41	0,29	0,34	0,28	0,33	0,62	0,39
Sn		<0,5	0,29	0,44	0,32	0,35	0,54	0,39
Ga		<1,0	0,27	0,52	0,17	0,32	0,58	0,37
Ag		0,19	0,24	0,24	0,20	0,22	0,44	0,26
Cs		—	—	—	0,48	0,18	0,60	0,26
Cd		<0,3	—	0,15	0,25	0,20	0,42	0,24
Th		—	0,07	0,11	0,14	0,10	0,80	0,24
B		<0,1	0,05	0,24	0,19	0,16	0,33	0,19
Sc		—	0,10	—	0,05	0,07	—	0,07
Hg	нг/л	—	—	44,0	38,3	41,1	—	41,1
Au	пг/л	2,1	2,2	6,0	3,4	3,4	13,0	5,22
Ra	пг/л	0,29	—	0,20	<0,5	0,25	1,28	0,46
Число регионов		10	10	17	16	53	13	66

10.2. Зональность химического состава глубоких напорных вод на платформах, в краевых прогибах и межгорных впадинах

Впервые факт изменения химического состава подземных вод с глубиной отметил один из основоположников отечественной гидрогеологии С.Н. Никитин. В 1900 г. он обратил внимание на рост минерализации воды с глубиной и с увеличением расстояния от области питания в Московском артезианском бассейне.

В последующие годы вопросы вертикальной гидрогеохимической зональности изучали В.И. Вернадский, 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, Д.С. Соколов, 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 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 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. Овчинников на Северном Кавказе выделил 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 (1986) 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 солончатые (1–3 г/кг), слабосоленые (3–10 г/кг) и сильносоленые воды (10–35 г/кг);

зона В – рассолы с минерализацией более 35 г/кг.

В свою очередь рассолы разделены на

	г/кг
весьма слабые	35–70
слабые	70–140
крепкие	140–270
весьма крепкие	270–420
предельно насыщенные	>420.

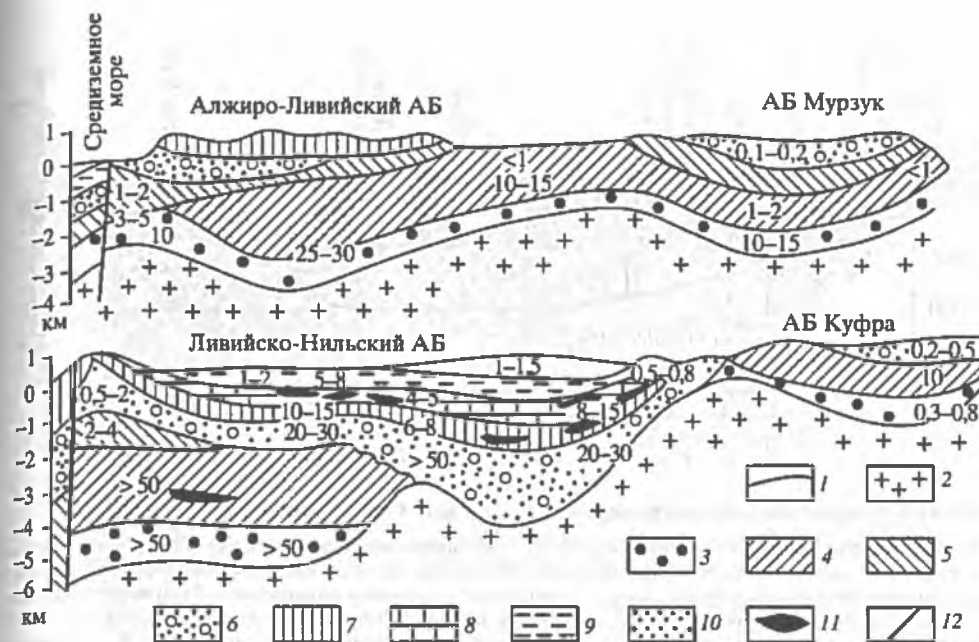


Рис. 10.1. Схематические гидрогеологические профили артезианских бассейнов (АБ) Сахары

1 – литолого-стратиграфические границы; 2 – породы кристаллического фундамента АБ; 3–11 – породы платформенного чехла АБ: 3 – песчаные отложения кембрия–ордовика; 4 – слабодоносные отложения (алевролиты, глины) силура, девона и карбона; 5 – слабодоносные 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 – эвалориты; 12 – разломы. Цифры на разрезах – минерализация подземных вод в г/л

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 и переменную (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 верхнедевонских на глубине 335 м вскрыты воды с минерализацией 4,6 г/л (Московская минеральная вода), а глубже (в средне- и нижнедевонских) минерализация воды превышает 250 г/л, то же характерно и для пластовой зональ-

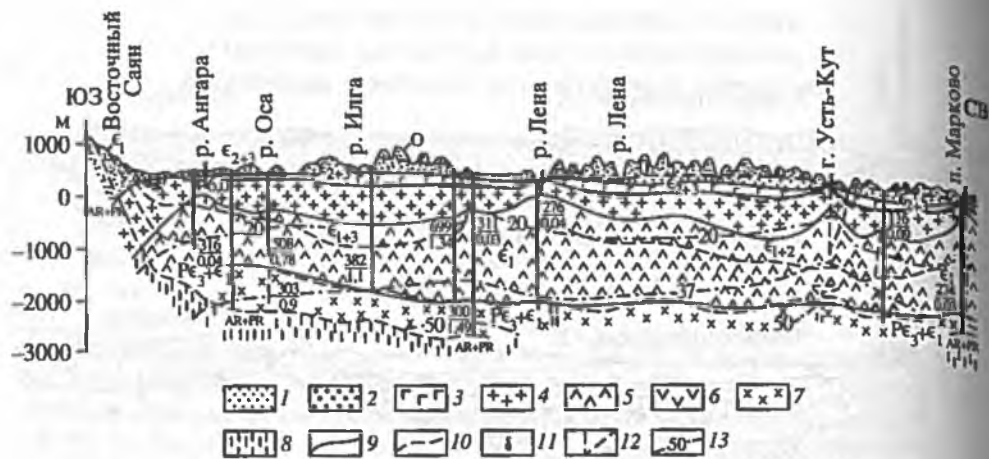


Рис. 10.2. Гидрогеохимический разрез Ангаро-Ленского бассейна (по Е.В. Пиннекеру)

1 – гидрокарбонатные магниевые-кальциевые и кальциевые-магниевые пресные воды с кислородно- и 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- и 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 – гидрогеохимических зон, 10 – водоносных формаций); 11 – очаги разгрузки рассолов; 12 – установленные рассоловыводящие разломы; 13 – изотермы, °С. Цифры при скважине: над чертой – минерализация воды, г/л; под чертой – процентное содержание брома от суммы солей. Химический тип подземных вод и их газовый состав приведены в порядке возрастания концентрации и значимости ионов и газов

ности. Например, в средне-верхнедевонском водоносном комплексе минерализация воды изменяется от 0,5 г/л на южном склоне Балтийского щита 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. 10.1.

Классическим примером района с инверсионным типом гидрогеохимического разреза является Южно-Каспийский артезианский 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 значительном количестве.

Переменная вертикальная зональность химического состава подземных вод характерна для таких бассейнов, как Ангаро-Ленский, Ферганский, Приташ-

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 весьма замедленного водообмена – водами высокой минерализации чаще всего Cl-Na-Ca состава. Рассмотрим связь между гидрогеохимической и гидрогеодинамической зональностями на некоторых примерах.

Восточно-Европейская платформа. Н.К. Игнатович выделил следующие гидрогеодинамические 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 признают выделенные три гидрогеодинамические зоны под названием зон 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 абсолютной отметки $-(400 + 500)$ 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 (Среднерусский 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 -1000 м (север платформы) до -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 Среднерусском 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 Среднерусский бассейны с широким развитием гипсоносных отложений в девоне).

Зона весьма затрудненного водообмена расположена 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 распростра-

нены 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 ар-гиллиты).

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 (Хатангском 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 толщах – 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 SO_4 -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 HCO_3 -Na и SO_4 -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	M, г/л
2012	1,1
2225	3,3
3012–3120	5,6–6,2
3758	1,4.

Отметим, 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 и Н.И. Толстихиным в результате обобщения гидрогеологического материала по огромной территории Европы и Азии [Гидрогеология Азии, 1974; Гидрогеология Европы, 1989]. 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.

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 расположенных в аридных районах.

3. Бассейны с переменной зональностью также находят в основном в областях внутриматерикового стока и в бассейнах со стоком в сторону океанов, они обычно имеют в разрезе соленосные и гипсоносные отложения или характеризуются неравномерной засоленностью пород по разрезу.

4. Классификация типов зональности и отнесение к ним конкретных бассейнов являются в некоторой степени условными 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 распространенное 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 в бассейнах области внутриматерикового

стока в целом выше, чем в бассейнах 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 явления гидрогеологической зональности как одного из основных гидрогеологических законов, сделанное Н.К. Игнатовичем.

В гидрогеохимии наиболее сложным 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 объяснения, потому что высокоминерализованные хлоридные воды часто бывают приурочены к породам морского и континентального происхождения, первичные осадки которых формировались в пресноводных или в слабосоленоватоводных условиях. Эти воды содержатся в таких чуждых по составу породах, как граниты, кристаллические и метаморфические сланцы, песчаники, конгломераты, эффузивные породы. Существует несколько гипотез, объясняющих с различных исходных позиций формирование гидрогеохимической зональности. Наиболее известны из них следующие:

1) захоронение испарительно сконцентрированных в поверхностных условиях морских вод и их метаморфизация в результате взаимодействий с вмещающими породами; в этом случае вода сингенетична 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-осмотическая;

6) ювенильного (эндогенного) происхождения зональности вследствие удаления (дегазации) легколетучих компонентов (H_2O , CO_2 и др.) из земной коры и мантии;

7) гравитационная и гравитационно-конвекционная;

8) дегидратационная, объясняющая обратную зональность разбавлением пластовых соленых вод и рассолов связанной водой, выделяющейся из пород на больших глубинах при дегидратации.

Критический разбор этих гипотез и их дискуссионное обсуждение неоднократно проводились на различных форумах, посвященных формированию химического состава подземных вод. Не рассматривая здесь эту сложную и объемную проблему, отметим только, что в последнее время для объяснения причин гидрогеохимической зональности как планетарного явления все чаще привлекаются методы физико-химической термо- и гидродинамики. В частности, на основе приложения таких методов к познанию формирования гид-

рогеохимической 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 термодинамически неравновесна.

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, что признают большинство гидрогеологов, – это отражено 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 гидрогеологии пока 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 отметим, 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 >100 г/л. Например, в Мончегорском районе (Кольский п-ов) 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 $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$ 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.

Подробно проблема формирования рассолов рассмотрена ранее в главах 8 и 9.

10.3. 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 отличается 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 показал А.М. Овчинников 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 (1974). Характеристика газовых зон платформ в обобщенном виде приведена в табл. 10.2.

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 – сначала этан, затем пропан, бутан и более высокие гомологи метана. Количество растворенных газов (газонасыщенность) в этом же направлении увеличивается от нескольких десятков кубических сантиметров на литр до 500–600 (Предуральский прогиб) и 1200–1300 см³/л (приобортовая зона Прикаспийской впадины).

Указанная зональность распределения растворенных газов связана с различными типами углеводородных залежей на территории. В Нижнем Поволжье с преимущественно метановым составом растворенных 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 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

Таблица 10.2

Вертикальная зональность растворенных газов подземных вод платформенных областей [Щербаков, 1968]

Газовые зоны	Газонасыщенность, мл/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, Западно-Сибирская плиты); 55-300 (Русская платформа)
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 Западно-Сибирская плиты); 200-300 (Русская платформа)
Углекисло-метановая	600-5000	CH ₄ и ТУ (до 95%), CO ₂ (до 65%)	-(30+150)	6,3-6,8	100-150	3-120
Сульфидно-углекисло-метановая	до 5000	CH ₄ (до 90%), CO ₂ (50-700 мг/л), H ₂ S (до 300 мг/л)	-(300+370)	5,3-5,6	100-180	80-160

* Преобладающий газ стоит на последнем месте.

Таблица 10.3

**Состав растворенных газов в рассолах ушаковской свиты
Иркутского нефтегазового бассейна, %**

Компоненты	Присяянье	Прибайкалье	Компоненты	Присяянье	Прибайкалье
CH ₄	23	92	He	0,52	0,43
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	Газонасыщен- ность, см ³ /л	480	809

Примечание. В Присяянье глубина 2349–2368 м; $M = 381$ г/л; в Прибайкалье глубина 2775–2810 м; $M = 308$ г/л.

ожной и юго-восточной окраинам бассейна, а зона метановых газов занимает большую его часть. По мере увеличения стратиграфической глубины площадь воны метановых газов расширяется, а азотных – сужается. Газонасыщенность вод также изменяется от окраин бассейна к центру от нескольких десятков кубических сантиметров на литр до 3000 см³/л. Особо высокой газонасыщенностью отличаются воды юрских отложений, местами насыщенные преимущественно углекислым газом (до 20 000 см³/л).

В Иркутском нефтегазовом 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 нефтегазового бассейна) показано в табл. 10.3.

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 см³/л), упругость газа (до 20,2 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) отмечено в усольской соленосной свите.

Зональность газового состава подземных вод отражает как зональность процессов нефтегазообразования, так и особенности термодинамических условий, геологического и гидрогеологического 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 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 сужается зона азотных газов и расширяется зона метановых газов.

Таблица 10.4
Газовая зональность угольных месторождений (по А.И. Кравцову)

Газовые зоны (сверху вниз)	Содержание, %			Геохимический тип 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 ₃ -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

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 зоны азотно-углекислых и углекисло-азотных вод на метановую [Кравцов, Трофимов, 1977]. 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. 10.4).

Большой интерес представляют результаты бурения Кольской сверхглубокой скважины, в которой впервые обнаружено присутствие минерализованных подземных трещинных вод в глубинных зонах континентальной коры 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 [Кольская сверхглубокая..., 1984].

Причины и процессы формирования газового состава подземных вод и их газовой зональности разнообразны: различные 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 составляют около $10^{-1} + 10^{-2}$ см²/с) и их способностью образовывать смеси любого состава генетически чистые скопления газов в природе практически не встречаются. Основные газы в осадочных породах платформ, краевых прогибов и межгорных впадин (CH₄ и ТУ, H₂S, N₂) имеют преимущественно химическое и бактериологическое (в пределах глубины развития микрофлоры) происхождение. Метан и другие углеводородные газы образуются, как правило, в результате биохимических и химических термокаталитических процессов на разных стадиях преобразования органических веществ, начиная с диагенетической. При этом главным источником органических веществ являются осадочные породы, количество рассеянных углеводородов в которых весьма велико. Сероводород имеет обычно биохимическое происхождение, но при высокой температуре

среды (>100 °С) может поступать в подземные воды в результате термокаталитических преобразований серосодержащих органических и неорганических веществ. Азот имеет преимущественно воздушное и биохимическое происхождение.

10.4. Зональность распределения органических веществ в подземных водах

Об изменениях содержания и состава органических веществ в подземных водах важные теоретические положения были высказаны В.И. Вернадским. По мере движения подземных вод в глубокие водоносные горизонты содержание растворенного в них органического вещества увеличивается, а качественный состав изменяется. Так, если в грунтовых водах общее количество C_{орг} в среднем равно 30 мг/л, то в глубоких напорных водах оно увеличивается до 50 мг/л. При этом подчеркнем, что рост содержания C_{орг} в водах нефтегазоносных районов более существенный, чем в водах вне нефтегазоносных районов, это 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 и нефтегазовыми залежами происходят качественные изменения растворенного органического вещества. 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; декарбоксилирование карбоновых кислот; гидрогенизация аминокислот; низкотемпературные каталитические реакции с участием органических кислот и др. (табл. 10.5).

Изменение содержания органического вещества в подземных водах различных областей их формирования показано на рис. 10.4, из которого следует, что среднее содержание C_{орг} (общее) в водах областей питания, транзита и разгрузки соответственно повышается, причем равномерно в результате увеличения содержания различных групп органических веществ, выраженных через C_{орг} нелетучих веществ, C_{орг} летучих веществ и C_{орг} жирных кислот:

C _{орг} , мг/л	Области	
	питания	транзита
C _{орг} (нелет.)	3,6	4,1
C _{орг} (лет.)	21,1	34,0
C _{орг} (кисл.)	2,7	10,7
C _{орг} (общ)	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,

Таблица 10.5

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	CO ₂ , CH ₄	Углеводородные газы
	Гидролиз	Полисахариды, органические кислоты, парафиновые углеводороды	Легкие парафинистые нефти
Жирные кислоты	Биохимическое разложение	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	Углеводородные газы
	Низкотемпературный катализ	Ароматические и нафетеново-ароматические углеводороды	Тяжелые и ароматические нефти
	Декарбоксилирование	Парафиновые углеводороды	Легкие парафинистые нефти
Гумусовые кислоты	Распад молекул, поликонденсация	Ароматические углеводороды, смолы	Тяжелые и ароматические нефти
Органические кислоты	Альдольное уплотнение	Парафиновые углеводороды, альгариты	Легкие парафинистые нефти
Разнообразные органические вещества	Каталитическая гидрогенизация	Разнообразные углеводороды	То же
	Биохимическое разложение в присутствии SO ₄ ²⁻	H ₂ S, S	Сернистые нефти
Аминокислоты с атомом серы	Восстановление	Метилмеркаптаны, меркаптаны	То же

метиловый, пропиловый), углеводороды (терпены, бензол и другие ароматические углеводороды), летучие амины и др.

Максимальное обогащение органическим веществом (см. рис. 10.4) происходит в приконтурных водах нефтяных и газоконденсатных месторождений, где среднее C_{орг}(общее) равно 370 и 826 мг/л соответственно. Отметим, 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, воды нефтегазовых месторождений существенно отличаются от других вод преобладанием в их составе органических кислот жирного ряда (уксусной, муравьиной, масляной, пропионовой и др.). В связи с этим уместно вспомнить высказывание В.И. Вернадского

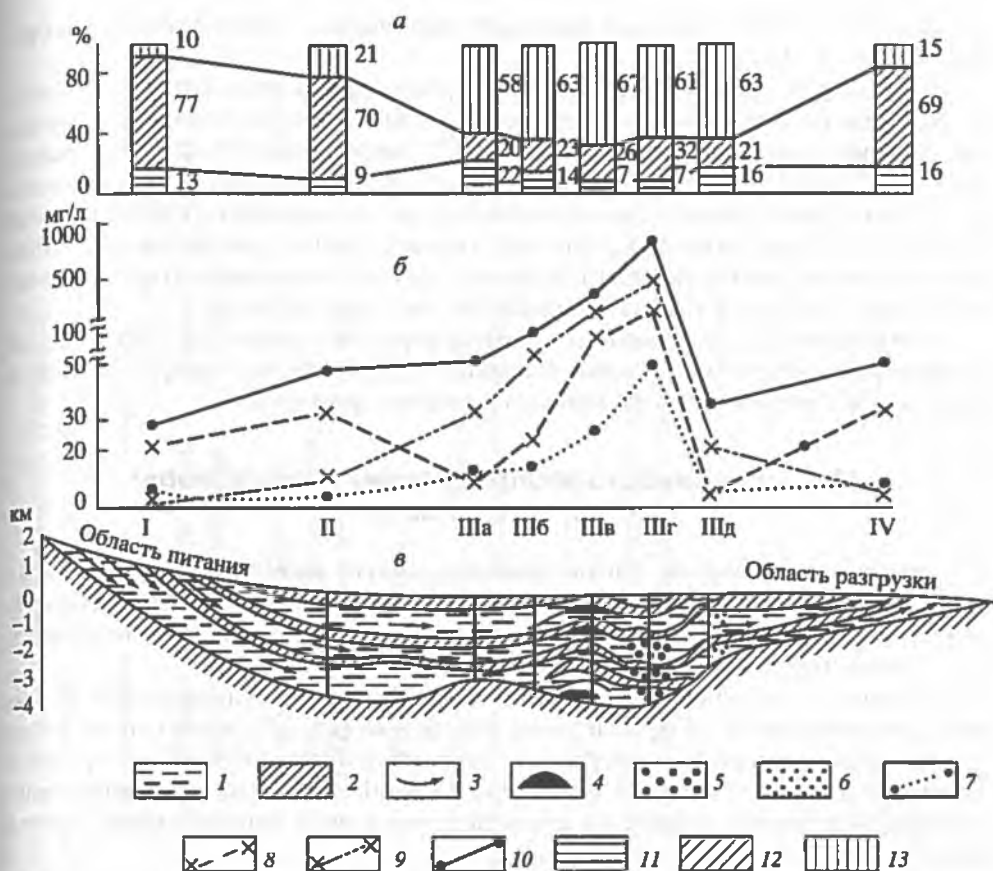


Рис. 10.4. Изменение содержания $C_{орг}$ и разных групп органических веществ в подземных водах различных областей их формирования (а – процентное соотношение органического углерода разных групп органических веществ; б – количественное изменение содержания органического углерода; в – схема гидрогеологических областей формирования подземных вод)

1 – водоносные пласты; 2 – водоупорные пласты; 3 – направление движения воды; 4 – нефтяные залежи; 5–6 – газоконденсатные и газовые залежи соответственно; 7 – $C_{орг}$ (нелетучие); 8 – $C_{орг}$ (летучие); 9 – $C_{орг}$ (кислоты); 10 – $C_{орг}$; 11 – нелетучие органические кислоты; 12 – летучие, нейтральные, основные; 13 – летучие 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

(1960), который писал, что специфический химический состав подземных вод нефтяных месторождений связан с наличием в них растворенных органических кислот, в частности, жирных кислот.

Органические кислоты присутствуют 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 различным 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 уменьшения 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.

10.5. Зональность распределения микрофлоры в подземных водах

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 (Eh, pH) влияет на развитие той или иной микрофлоры (аэробные, факультативные, анаэробные группы). Органическое вещество служит питательной средой для большинства видов микроорганизмов (гетеротрофов); 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 в 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.

В глубоких подземных водах развиваются такие физиологические группы бактерий, как тионовокислые, десульфуризирующие, углеводородокисляющие, денитрифицирующие, водородобразующие 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 гидрогеохимическая зональность. Содержание и активность микроорганизмов приведены в табл. 10.6, из которой видно, что с глубиной и соответственно с увеличением минерализации воды существенно уменьшается развитие денитрифицирующих бактерий и бактерий, растущих на белковых средах. Увеличиваются число водородобразующих анаэробов и активность метаноокисляющих аэробов.

Число и активность развития бактерий в подземных водах мезозойских отложений Западно-Сибирского артезианского бассейна [Крамаренко, 1956]

Глубина залегания подземных вод, м	Минерализация воды, г/л	Аэробные		Факультативные		Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах
		углеводородокисляющие		денитрифицирующие (гетеротрофы)	сульфатовосстанавливающие	водородпродуцирующие		
		парафин	метан					
620-622	10-15	Весьма активны	Отсутствуют	> 1 000 000	Отсутствуют	Отсутствуют	100	> 1 000 000
710-1256	15-20	То же	"	1 000 000	Весьма активны	100	100	Сотни тысяч
1319-1827	20-25	"	"	1 000 000	Активны	Не определялись	100	То же
2102-2225	25-30	"	Весьма активны	1 000 000	То же	То же	100	"
2724-3001	>30	"	То же	10 000	Весьма активны	> 1000		Десятки тысяч

Примечание. В этой и следующей таблице число бактерий выражается числом бактериальных клеток в 1 мл воды; приведены максимальные значения.

Таблица 10.7

Число и активность развития бактерий в подземных водах кайнозойско-мезозойских отложений Бухаро-Каршинского артезианского бассейна [Крамаренко, 1956]

Глубина залегания подземных вод, м	Минерализация воды, г/л	Аэробные		Факультативные	Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах
		аммонифицирующие	тионовые		денитрифицирующие (гетеротрофы)	сульфатовосстанавливающие	
355-533	10-15	10 000	Активны	100	Активны	Сотни тысяч	
874-1030	15-20	1000	Весьма активны	> 10 000	Весьма активны	Десятки тысяч	
1132-1153	20-25	100	Активны	> 1000	То же	То же	
1302-1334	70	0	То же	0	Активны	Десятки	
1312-1329	95-100	100	Отсутствуют	0	Весьма активны	То же	

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. 10.7).

Восточно-Сибирский артезианский бассейн характеризуется наличием в кембрийских породах рассолов с минерализацией до 600 г/л. Рассолы находятся на глубинах от 100 до 2200 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 водородобразующие) бактерии. В рассолах с минерализацией 100–140 г/л развиваются водородобразующие бактерии и бактерии, растущие на белковых средах (500 клеток в 1 мл). В рассолах с минерализацией >300 г/л бактерии не развиваются, однако имеются случаи обнаружения сульфатвосстанавливающих бактерий и в сверхкрепких рассолах (451 г/л).

Западно-Туркменский артезианский бассейн – типичный пример 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.

Влияние температурного фактора на жизнедеятельность микроорганизмов можно проследить на примере Западно-Сибирского бассейна (табл. 10.8). Как следует из данных этой таблицы, высокие температуры наиболее угнетающе действуют на развитие аэробной микрофлоры. Анаэробы в связи с их термофильностью более приспособлены к существованию в глубоких водоносных горизонтах в условиях восстановительной среды. Так, первым условием для развития сульфатвосстанавливающих бактерий являются низкие значения Eh: $-(50 \div 150)$ мВ при pH 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 жизнедеятельность 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).

Таблица 10.8

Встречаемость микроорганизмов в подземных водах Западно-Сибирского бассейна в зависимости от температуры и глубины залегания вод, %

Глубина, м	T, °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

10.6. Окислительно-восстановительная зональность подземных вод (зональность окислительно-восстановительных состояний)

Действие различных потенциалзадающих систем подземных вод и пород, их последовательное "включение" в действие при движении подземных вод в водовосном горизонте или комплексе 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 вод тесно связано с вариацией 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. 10.5).

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 ($Eh = 200 \div 100$ 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 образования 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 сульфатредукции 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. 10.5, значение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод в пласте может претерпевать значительные перепады, кото-

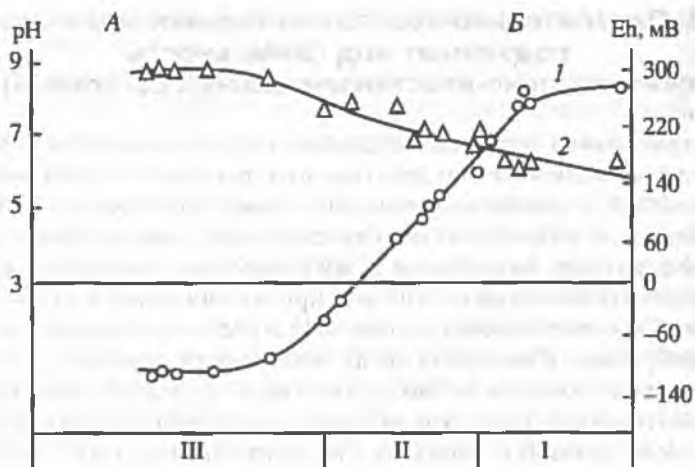


Рис. 10.5. Схема изменения Eh (1) и pH (2) подземных вод нижнесарматского водоносного комплекса Молдавского артезианского бассейна

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)

рые определяются последовательным вводом в действие разных потенциалздающих систем. На фоне общей окислительно-восстановительной зональности, свойственной данной структуре или данному водоносному горизонту, обычно происходят локальные изменения Eh подземных вод, что связано с наличием: а) границ различных литолого-геохимических комплексов (например, снижение Eh происходит при смене хорошо проницаемых карбонатных пород проницаемыми мелкодисперсными, глинистыми); б) зон вертикального перетекания 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 закономерном изменении значений Eh подземных вод с глубиной их формирования. Она проявляется как в грунтовых водах, так и пластовых. Грунтовые воды далеко не всегда характеризуются высокими значениями Eh – в них обнаруживаются даже отрицательные 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 Eh которых может быть значительным. Известно, что в случае обогащенности водовмещающих пород и подземных вод органическим веществом вследствие микробиологических процессов происходит более быстрое снижение Eh подземных вод и даже переход 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 доста-

точно 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, важнейшее значение имеют качественный состав и количество органических веществ, содержащихся в породах и подземных водах.

Часть III

ПРИКЛАДНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Глава 11

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ*

Степень использования подземных вод для хозяйственно-питьевого применения быстро и неуклонно растет. В настоящее время в нашей стране 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. Овчиниковым и в дальнейшем использованный Г.Н. Каменским, Н.И. Плотниковым, Л.С. Язвиным, Б.В. Боровским. Л.С. Язвин и Б.В. Боровский (1977) 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

* В части III сохранены величины термодинамических характеристик элементов, принятые в первом издании книги.

Таблица 11.1

**Порядок максимальных концентраций химических элементов,
обнаруживаемых в маломинерализованных подземных водах**

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Азот	$n \cdot 100$	Кобальт	0,00л	Свинец	0,0л
Алюминий	0, n - n	Кремний	$n \cdot 10$	Селен	0,0л
Барий	0, n	Лантан	0,0л	Сера	$n \cdot 100$
Бериллий	0,00л-0,0л	Литий	0,0л-0,л	Серебро	0,0л
Бор	n	Лютеций	<0,00л	Скандий	0,00л
Бром	0, n	Магний	$n \cdot 100$	Стронций	$n \cdot 10$
Ванадий	0,00л-0,0л	Марганец	n	Сурьма	0,0л
Висмут	<0,00л	Медь	0,л	Таллий	0,00л
Вольфрам	0,0л	Молибден	0,0л	Тантал	0,00л
Гадолиний	<0,00л	Мышьяк	0,л	Теллур	0,00л
Галлий	0,л	Натрий	$n \cdot 100$	Тербий	0,00л
Гафний	<0,00л	Неодим	<0,00л	Титан	0,л
Германий	0,00л	Никель	0,0л	Торий	0,00л-0,0л
Гольмий	<0,00л	Ниобий	0,0л	Тулий	<0,00л
Диспрозий	<0,00л	Олово	0,0л	Углерод	$n \cdot 100$
Европий	<0,00л	Палладий	<0,00л	Уран	0,0л
Железо	$n \cdot 10$	Платина	<0,00л	Фосфор	0,л
Золото	0,00л	Празеодим	<0,00л	Фтор	$n \cdot 10$
Индий	<0,00л	Прометий	<0,00л	Хлор	$n \cdot 100$
Йод	0,л	Радий	$n \cdot 10^{-10}$	Хром	0,0л
Иттербий	0,00л	Рений	0,00л	Цезий	0,0л
Иттрий	0,0л	Ртуть	0,00л-0,0л	Церий	0,0л
Кадмий	0,0л	Рубидий	0,0л	Цинк	0,л
Калий	$n \cdot 10$	Рутений	<0,00л	Цирконий	0,00л
Кальций	$n \cdot 100$	Самарий	<0,00л	Эрбий	<0,00л

Примечания. Минерализация достигает 1,5 г/л, Eh от -100 до +400 мВ, pH 6-9; в подземных водах в районах месторождений соответствующих элементов их содержания могут превышать приведенные значения.

концентрациях обнаруживают ~80 химических элементов (табл. 11.1). В них содержатся также различные органические вещества, газы и микрофлора [Крайнов, Швец, 1987].

11.1. Методы оценки качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения

Основным документом, регламентирующим качество подземных вод хозяйственно-питьевого назначения и определяющим их пригодность к использованию, являются Санитарные нормы и нормы ГН 2.1.5.1315-03 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества". Кроме обычных макро-компонентов

Таблица 11.2

Нормативные показатели и предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических элементов в питьевых водах. (ГН 2.1.5.1315-03)

Показатели	Единицы измерения	ПДК, не более	Показатель вредности ₁	Класс опасности
Обобщенные показатели				
Водородный показатель	единицы рН	В пределах 6-9		
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500) ₂		
Жесткость общая	ммоль/л	7,0 (или 10) ₂		
Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0		
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1		
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионо-активные	мг/л	0,5		
Фенольный индекс	мг/л	0,25		
Неорганические компоненты				
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,2	с.-т.	2
Барий (Ba ²⁺)	—	0,7	—	2
Бериллий (Be ²⁺)	—	0,0002	—	1
Бор (В, суммарно)	—	0,5	—	2
Бром (Br)	—	0,2	—	2
Ванадий (V)	—	0,1	—	3
Висмут (Bi)	—	0,1	—	2
Вольфрам (W)	—	0,05	—	2
Железо (Fe, суммарно)	—	0,3(или 1,0) ₂	орг.	3
Иод (I ₂)	—	0,125	—	2
Кадмий (Cd, суммарно)	—	0,001	с.-т.	2
Кобальт (Co)	—	0,1	—	2
Кремний (Si)	—	10	—	2
Литий (Li)	—	0,03	—	2
Магний (Mg)	—	50	—	3
Марганец (Mn, суммарно)	—	0,1(или 0,5) ₂	орг.	3
Медь (Cu, суммарно)	—	1,0	—	3
Молибден (Mo, суммарно)	—	0,25	с.-т.	2
Мышьяк (As, суммарно)	—	0,05	с.-т.	1
Натрий (Na)	—	200	—	2
Никель (Ni, суммарно)	—	0,02	0,02	2
Нитраты (по NO ₃)	—	45	орг.	3
Ртуть (Hg, суммарно)	—	0,0005	с.-т.	1
Рубидий (RbCl)	—	0,1	—	2
Свинец (Pb, суммарно)	—	0,03	—	2
Селен (Se, суммарно)	—	0,01	—	2

Таблица 11.2 (окончание)

Показатели	Единицы измерения	ПДК, не более	Показатель вредности ₁₎	Класс опасности
Серебро (Ag)	—	0,05	—	2
Стронций (Sr ²⁺)	—	7,0	—	2
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	—	500	орг.	4
Сурьма (Sb)	—	0,005	с.-т.	2
Таллий (Tl)	—	0,0001	—	1
Теллур (Te)	—	0,01	—	2
Уран (U)	—	0,1	с.-т.	2
Фториды (F)	—	0,7–1,5	с.-т.	2
Хлориды (Cl ⁻)	—	—	орг.	4
Хром (Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺)	—	0,5/0,05	с.-т.	3
Цианиды (CN ⁻)	—	0,035	—	2
Цинк (Zn ²⁺)	—	1,0	орг.	3
Органические вещества				
γ-ГХЦГ (линдан)	—	0,002 ₃₎	с.-т.	1
ДДТ (сумма изомеров)	—	0,002 ₃₎	—	2
2,4-Д	—	0,03 ₃₎	—	2

Примечания: 1) лимитирующий показатель вредности вещества, по которому установлен норматив: "с.-т." – санитарно токсикологический; "орг." – органолептический; 2) величина, указанная в скобках может быть установлена по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки; 3) нормативы приняты в соответствии с рекомендациями ВОЗ.

химического состава подземных вод (Cl⁻, SO₄²⁻) эти нормы содержат и большое число микрокомпонентов (Al, Ba, Be, B, Fe, Cd, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Hg, Pb, Se, Sr, F, Cr, Zn и органические вещества), табл. 11.2. Эти микрокомпоненты разделены на две группы, различающиеся по концентрациям и биохимической значимости.

Первая группа включает элементы, предельные допустимые концентрации (ПДК) которых намного больше их фоновых естественных концентраций в маломинерализованных подземных водах. К таким элементам относятся Cu (1,0 мг/л), Mo (0,25 мг/л), Pb (0,03 мг/л), Zn (1,0 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 загрязнения ими подземных вод.

Вторую группу образуют элементы, ПДК которых близки к их фоновым концентрациям в маломинерализованных подземных водах, мг/л: Fe 0,3; F 1,2–1,5; Be 0,0002; Se 0,01; 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 вносят наибольшие трудности в решение проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения. Низкие ПДК этих элементов в

подземных водах объясняются их органолептическими (Fe, Mn) и санитарно-токсикологическими (Be, As, Se, Sr, F, Cr) свойствами.

В современных нормах на питьевые воды также присутствуют предельно допустимые концентрации отдельных органических веществ ГХЦГ (линдан), ДДТ (сумма изомеров) и 2.4-Д (табл. 11.2).

Существуют 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), неустраняемую (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 для суммы HCO_3^- и CO_3^{2-} , называют *карбонатной жесткостью*:

$$J_{\text{карб}} = \sum_{\text{мг-экв}} (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}).$$

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, 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



Карбонатная жесткость – величина расчетная, вычисляется по найденному в воде количеству анионов гидрокарбоната и карбоната. Устранимая жесткость всегда меньше карбонатной жесткости (чаще на 1–1,5 мг-экв).

Неустраняемая (постоянная) и некарбонатная жесткости обусловлены хлористыми, сернокислыми, азотнокислыми и другими некарбонатными соединениями кальция и магния. Неустраняемая (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 (паратрофы), нуждающиеся в живом белке, которые могут попадать в подземные воды при разных 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. Показателем бактериального загрязнения воды служит общее микробное число (< 50).

В подземных загрязненных водах могут находиться ультрамикрорганизмы – 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 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.

При оценке качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения обычно необходимо знать сколько содержится органических веществ в этих водах. Общее их количество приблизительно можно оценить величиной различных видов окисляемости (перманганатной, бихроматной и др.).

Наиболее распространен в гидрогеохимической практике 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, 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 в Московском артезианском бассейне (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 величине бихроматной окисляемости можно приблизительно рассчитать содержание $C_{\text{орг}}$ (в мг/л) по формуле $C_{\text{орг}} = B \cdot 12/32$ (где B – бихроматная окисляемость, мг O/л).

Довольно часто количественная оценка органических веществ в подземных водах 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 БПК₅).

Наиболее точной количественной характеристикой общего содержания органических веществ в подземных водах является $S_{орг}$, который определяют специальными методами [Кирюхин и др., 1976]. 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 [Крайнов, Шведа, 1987].

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 важнейшее значение имеют гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК). Максимальные количества гумусовых веществ содержатся в грунтовых водах севера европейской части России, а также в грунтовых водах Мещеры. Содержание 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 содержание гумусовых веществ в грунтовых водах уменьшается и в наиболее аридных зонах не превышает 1 мг/л.

11.2. Основы геохимии важнейших нормируемых химических элементов в хозяйственно-питьевых водах

11.2.1. Стронций

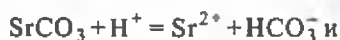
В земной коре и в подземных водах стронций является геохимическим аналогом кальция. Растворимость соединений этих элементов с ведущими анионами подземных вод близка: так, PP_{CaCO_3} и PP_{SrCO_3} составляют соответственно $3,3 \cdot 10^{-9}$ и $5,2 \cdot 10^{-10}$, а также $PP_{CaSO_4} = 5,4 \cdot 10^{-5}$; $PP_{SrSO_4} = 3,4 \cdot 10^{-6}$. Стронций (как и кальций) является слабым комплексообразователем:

	lgK		lgK
$Sr^{2+} + OH^- = SrOH^+$	0,96	$Sr^{2+} + HCO_3^- = SrHCO_3^+$	1,24
$Sr^{2+} + F^- = SF^+$	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	$Sr^{2+} + ФК^{2-} = SrФК^0$	3,6

В то же время стронций, обладая меньшей энергией 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 растворим стронцианит $SrCO_3$ ($PP_{SrCO_3} = 2,3 \cdot 10^{-11}$), но его растворимость, как и растворимость $CaCO_3$, увеличивается при снижении pH среды и увеличении концентрации CO_2 в системе, так как



Гораздо более растворимым соединением является $SrSO_4$ ($PP = 3,4 \cdot 10^{-6}$), 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 70–300 мг/л стронция (принятые коэффициенты активности 0,5).

Если концентрация SO_4^{2-} увеличится от 100 до 1000 мг/л, то содержание стронция в соответствии с правилом произведения растворимости только приблизится к кондиционному (7 мг/л). Это означает, что SO_4^{2-} – весьма слабый осадитель стронция, поэтому в сульфатных водах всегда может содержаться концентрация стронция, превышающая его кондиционное содержание.

Уменьшение содержания стронция менее ПДК в связи с увеличением концентрации сульфатов может происходить только при последних >1000 мг/л, но это уже выше ПДК сульфатов в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения.

Содержание стронция в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения изменяется от <1 мг/л в грунтовых водах наиболее увлажненных районов гумидной зоны до 30 мг/л в напорных пластовых и трещинно-пластовых водах с повышенной минерализацией. Подчеркнем, что концентрация стронция, превышающая ПДК, – достаточно распространенное для подземных вод явление. Сульфаты и хлориды стронция – хорошо растворимые соединения (см. табл. 6.1), поэтому в общей схеме геохимической зональности подземных вод содержание стронция в грунтовых, а также в напорных пластовых и трещинно-жильных водах различных гидрогеологических структур увеличивается с ростом их минерализации. Это особенно характерно для подземных вод, в которых увеличение минерализации происходит в результате нарастания концентраций Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- .

Поэтому существует общая геохимическая зональность распространения стронция в подземных водах (рис. 11.1), 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 концентрации кальция.

Выявлены 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, поэтому во многих гидрогеохимических провинциях, подземные воды (грунтовые и напорные) содержат концентрацию стронция, превышающую

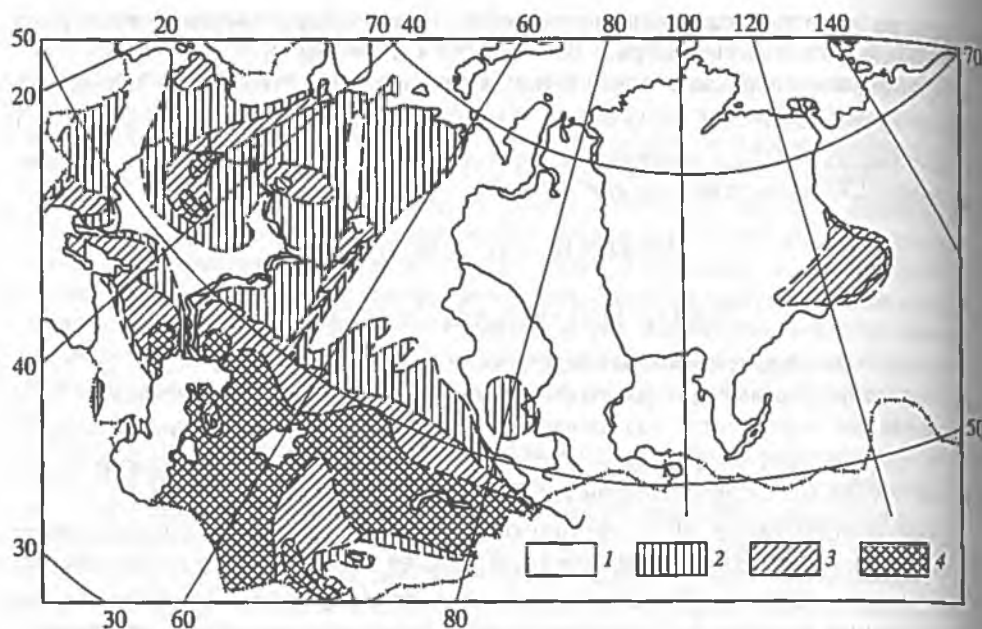


Рис. 11.1. Схема распространения стронция в маломинерализованных водах первого от поверхности водоносного горизонта для территории бывш. СССР, по М.С. Галицыну
Вероятное преобладающее содержание стронция, мг/л: 1 - $< 0,5$; 2 - $0,5+2,0$; 3 - $2,0+7,0$; 4 - $> 7,0$

ПДК. К таким типичным гидрогеохимическим провинциям относятся Казахстанская, где в грунтовых водах с минерализацией несколько граммов на литр содержание стронция увеличено до 10 мг/л; Молдавская, где в $\text{SO}_4\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ напорных водах гипсоносного тортон-сарматского водоносного горизонта содержание стронция повышено 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 содержание стронция достигает 20 мг/л. Повышенное (5-15 мг/л) содержание стронция известно также в подземных водах пермских гипсоносных пород Русской плиты и Предуральяского прогиба. На фоне регионального зонального распространения стронция в подземных водах существуют локальные аномалии, особенно характерные для участков распространения в породах целестина и других стронцийсодержащих минералов, а также для районов, где распространены карбонатные рифовые массивы, породы которых часто обогащены стронцием. Характерной особенностью подземных вод на таких участках является снижение значений отношения Ca/Sr до 5-45.

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 водах (при $\text{pH} > 8,5$). Но даже в таких водах значимость этих сульфатных и карбонатных форм не превышает 10-20%. Поэтому в маломинерализованных водах хозяйственно-питьевого назначения стронций, как правило, представлен Sr^{2+} . Отсюда следует, что распределение стронция в маломинерализованных

водах должно ограничиваться произведением растворимости наименее растворимого соединения – SrCO_3 . Поэтому содержание стронция в таких подземных водах уменьшается с ростом в них концентрации $\Sigma \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, в связи с этим щелочные $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$ воды всегда характеризуются минимальными концентрациями стронция.

Важное биогеохимическое значение имеет величина отношения Ca/Sr в подземных водах. При малых значениях Ca/Sr в подземных водах (<100) использование подземных вод может привести к возникновению среди населения Уровской эндемии. При одновременном переходе стронция и кальция из “средних” магматических и осадочных пород должны формироваться подземные воды с величиной $\text{Ca/Sr} \sim n \cdot 100$. В реальных подземных водах изменчивость этого соотношения гораздо больше: в грунтовых водах оно изменяется от $5 \div 15$ 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 концентрации кальция обгоняет повышение концентрации стронция.

В работе [Лиманцева, Рыженко, 2008] выполнено моделирование системы “водный раствор + доломит + кальцит + стронцианит”, которая описывает накопление стронция (8–10 мг/л) в водах Московского артезианского бассейна.

11.2.2. Железо

Общие сведения о гидрогеохимии железа. Железо широко распространено в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. Этот элемент осложняет водоснабжение во многих регионах. Так, по данным [Крайнов и др., 2001], в пределах Российской Федерации около 50% скважин, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, содержит железо в концентрациях 0,3–3,0 мг/л. При этом встречаемость сверхнормативных (>0,3 мг/л) концентраций железа изменяется от 15% в Удмуртии до 88% в Тюменской области. В той же Тюменской области, а также в Карелии более 10 мг/л железа содержится в 28 и 8% скважин соответственно.

Рассмотрим химические свойства железа, которые определяют его геохимию в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. К ним относятся: а) малая растворимость гидроксида железа ($\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1,6 \cdot 10^{-39}$) и высокая растворимость гидроокиси ($\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 7,9 \cdot 10^{-16}$); 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 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$; в) образование малорастворимых соединений со многими анионами подземных вод ($\text{PP}_{\text{FeCO}_3} = n \cdot 10^{-11}$, $\text{PP}_{\text{FePO}_4} = n \cdot 10^{-27}$); г) способность Fe^{3+} к образованию устойчивых комплексных соединений с органическими веществами гумусового ряда – 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	

Указанными химическими свойствами железа определяются 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-pH поля преобладания различных неорганических форм железа в подземных водах показаны на рис. 11.2, из которого следует, что в околонейтральных 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 концентрации кислорода, то произойдет окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ минимальна. Процесс гидролиза $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ должен привести к образованию труднорастворимого гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Этот процесс визуально проявляется в том, что на выходе бескислородных железосодержащих подземных вод с низкими положительными значениями Eh на поверхность образуется осадок бурого гидроксида железа. Такие осадки можно наблюдать в скважинах, особенно в их прифильтовой зоне, в коммунально-бытовых механизмах, при естественной разгрузке напорных вод

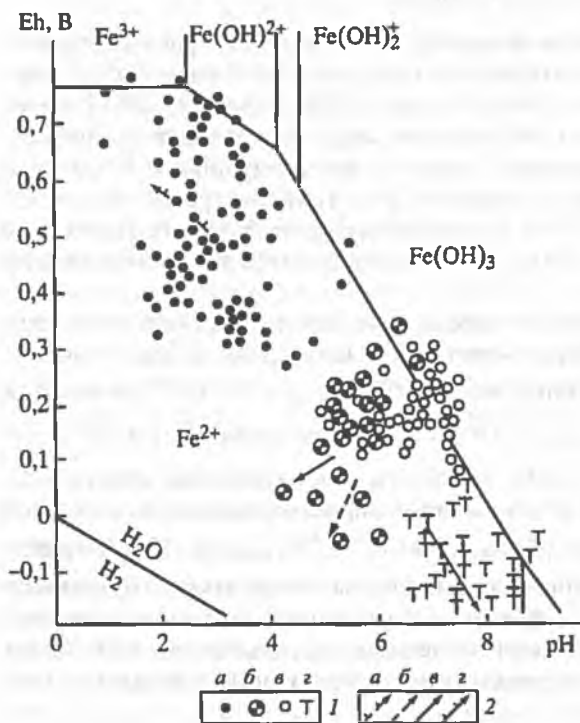


Рис. 11.2. Положение железосодержащих подземных вод на Eh-pH-диаграмме Fe-H₂O

1 - типы железосодержащих вод (а - кислые в районах сульфидных месторождений, б - грунтовые с высокой концентрацией органических веществ, в - бескислородные и бессульфидные; г - сульфидные); 2 - направление увеличения концентрации железа (а-г) в перечисленных выше типах вод соответственно

Рис. 11.3. Зависимость степени насыщения подземных вод по FeCO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ от pH для 25°C (расчет с учетом комплексообразования)

1-2 - изменение степени насыщения по FeCO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ соответственно

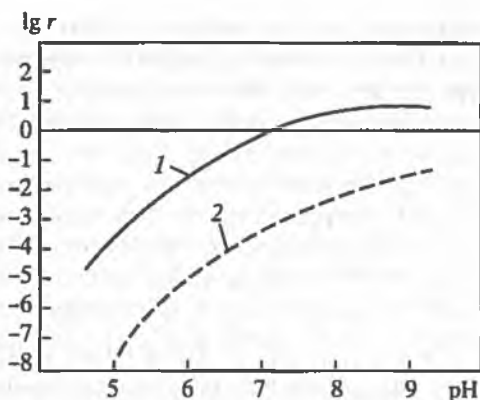
и т.д. Расчетом установлено, что если подземные воды не содержат комплексообразующих органических веществ, то после осаждения гидроксида железа в них может находиться только около 20 мкг/л железа. Таким образом, процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ должен приводить к практическому очищению подземных вод от железа.

Совершенно иная геохимическая ситуация складывается в подземных водах, содержащих значительные концентрации фульво- и гуминовых кислот. Высокая устойчивость комплексных соединений Fe^{3+} с анионами этих кислот приводит к тому, что $\text{Fe}(\text{III})$ находится уже не в виде Fe^{3+} , а в виде устойчивых комплексных соединений типа $\text{Fe}(\text{ФК})_n^{3-2n}$. Процесс комплексообразования приводит к резкому усилению миграционной способности $\text{Fe}(\text{III})$ в кислородсодержащих подземных водах. Содержание Fe^{3+} в кислородсодержащих подземных водах, имеющих органические вещества гумусового ряда, может 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. Это обусловлено тем, что "скрытый" в устойчивом комплексном соединении ион Fe^{3+} координационно химически защищен от взаимодействия с OH^- . Только при значительном увеличении концентрации OH^- , т.е. при $\text{pH} > 7,5-8,0$ ион OH^- вытесняет анионы фульвокислот из координационной сферы комплексных соединений и последовательно через образование смешанных комплексных соединений (например, $\text{Fe}(\text{ФК})_2 + \text{OH}^- = \text{FeФК}(\text{OH})^0 + \text{ФК}^{2-}$; $\text{FeФК}(\text{OH})^0 + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{ФК}^{2-}$) образует гидроксид железа. Этот процесс разрушения комплексных соединений достаточно длительный, поэтому подземные воды, содержащие органические вещества, гораздо труднее очищаются от железа.

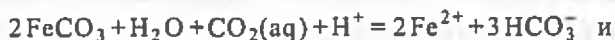
Геохимические типы железосодержащих подземных вод и их гидрогеохимические провинции. Среди железосодержащих подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении, различают два основных геохимических типа: бескислородно-бессульфидные напорные воды артезианских бассейнов и грунтовые воды с высоким содержанием 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 корах выветривания и зонах тектонических нарушений в массивах кристаллических пород. Эти воды имеют



максимальное (несколько десятков мг/л) содержание железа среди подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Причина накопления высокой концентрации железа в том, что гидрогеологические условия формирования таких вод, заключающиеся в обычном перекрытии их водоупорами, 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 чаще находятся в поле Fe²⁺ и эта форма является основной миграционной формой железа в рассматриваемых водах (рис. 11.2). Распределение концентрации железа в бескислородно-бессульфидных подземных водах контролируется растворимостью его карбоната FeCO₃ (P_{FeCO₃} = 2,9 · 10⁻¹¹). В реальных гидрогеохимических условиях околонейтральных подземных вод, когда концентрация карбонатных ионов (HCO₃⁻ + CO₃²⁻) значительно превышает концентрацию OH⁻, именно это соединение регламентирует распределение Fe²⁺. Концентрации OH⁻, существующей в околонейтральных подземных водах, недостаточно для осаждения железа в виде Fe(OH)₂. Это можно видеть на рис. 11.3, где показано изменение степени насыщения железосодержащих подземных вод по отношению к соединениям FeCO₃ и Fe(OH)₂.

Растворение соединения FeCO₃ в подземных водах происходит в соответствии со следующей реакцией:



$$[\text{Fe}^{2+}]^2 = 10^{-9,8} \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]^3}$$

Из указанных реакций следует, что условием, благоприятным для увеличения концентрации Fe²⁺ в бескислородных и бессульфидных водах, является рост концентрации CO₂ в системе и уменьшение pH. На рис. 11.3 показано, что при снижении pH термодинамически возможные концентрации Fe²⁺ в подземных водах резко увеличиваются и могут значительно превышать те реальные концентрации, которые в них формируются. С ростом pH подземные воды приближаются к насыщению по FeCO₃ и дальнейшее накопление Fe²⁺ в этих водах замедляется. В случае простых миграционных форм железа бескислородно-бессульфидные подземные воды быстро очищаются от железа при аэрировании.

Грунтовые воды с высокой концентрацией органических веществ формируются в первых от поверхности горизонтах в районах с гумидным климатом. Их геохимический облик определяется слабокислой реакцией (pH < 7), значениями окислительно-восстановительного потенциала от 250 до 400 мВ и высоким содержанием органических веществ (концентрация ФК + ГК достигает 25–50 мг/л и более). При этом в составе подземных вод резко преобладают фульвокислоты, доля которых в сумме органических веществ может составлять до 90%. Концентрация железа в таких водах варьирует от *n* до *n* · 10 мг/л. При этом среди миграционных форм железа резко преобладают комплексные соединения Fe³⁺ с фульвокислотами.

Комплексообразование с ФК резко увеличивает миграционную способность Fe³⁺ в таких кислородсодержащих подземных водах. В присутствии органических веществ в околонейтральных средах гидролиз Fe³⁺ практически не происходит, что способствует его активному накоплению в этом геохимическом типе подземных вод. Высокая степень устойчивости комплексных соединений железа

с органическими веществами определяет трудность его удаления из вод. Даже длительное аэрирование подземных вод с высокими концентрациями ФК обычно не приводит к полному удалению железа, для его удаления при сохранении околонейтральной среды необходимо использовать специальные реагенты, разрушающие комплексные соединения.

Формирование рассмотренных геохимических типов подземных вод в системе водоносных горизонтов зонально, т.е. подчиняется рассмотренным ранее горизонтальной и вертикальной геохимическим зональностям подземных вод. Вследствие этого образуются особые гидрогеохимические провинции железосодержащих подземных вод (см. раздел 11.3.). Такие провинции характеризуются: 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 в них концентраций химических элементов, типичных для данной провинции.

Применительно к провинциям железосодержащих подземных вод эти свойства означают высокий уровень фонового содержания железа, высокую частоту встречаемости повышенных концентраций железа в подземных водах, значительные временные изменения содержания железа в подземных водах. Установлены следующие главные особенности химического состава подземных вод, которые определяют формирование таких гидрогеохимических провинций: высокая концентрация органических веществ гумусового ряда, а при отсутствии или малой концентрации 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, Архангельской и других областях севера европейской части бывш. СССР (рис. 11.4). Бескислородно-бессульфидные подземные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала распространены во многих артезианских бассейнах – гидрогеохимических провинциях железосодержащих подземных вод. К их числу относятся Московский, Днепрово-Донецкий, Припятский и другие артезианские бассейны в европейской части бывш. СССР, а также малые артезианские бассейны Дальнего Востока. К гидрогеохимическим провинциям железосодержащих подземных вод также относятся многие массивы кристаллических и метаморфических и т.д. пород, в корях выветривания которых распространены подземные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала. Типичны в этом отношении Украинский кристаллический массив (особенно его северная часть), Донецкая и Уральская складчатые области, гидрогеологические массивы 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,

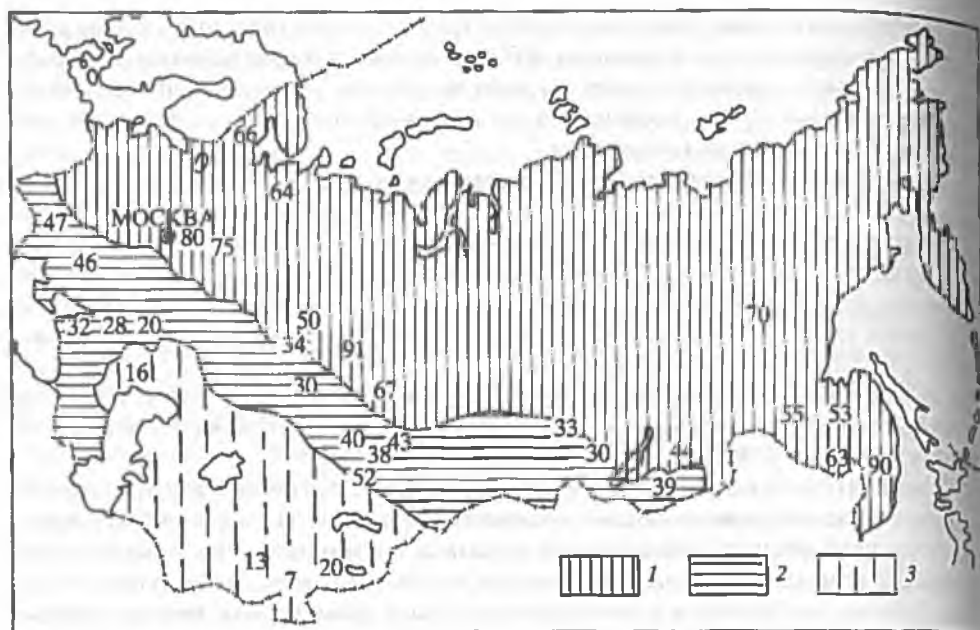


Рис. 11.4. Схема распространения повышенной относительно ПДК концентрации железа в подземных водах первого от поверхности горизонта для территорий бывш. СССР, в процентах от общего числа проб ($n > 1000$ проб)
 1 - > 50 ; 2 - $50+20$; 3 - < 20

чаще является не их общий химический состав, а значения окислительно-восстановительного потенциала. В связи с этим распределение железа в подземных водах любой гидрогеохимической провинции больше подчинено окислительно-восстановительной зональности, а не общей геохимической.

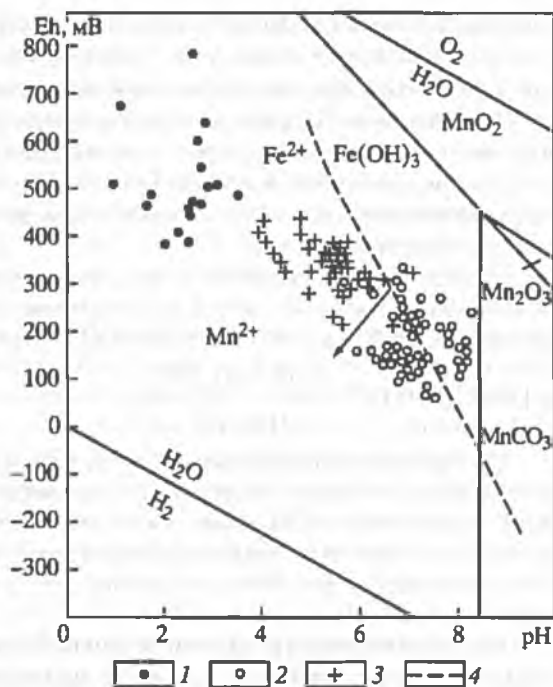
11.2.3. Марганец

Общие сведения о гидрогеохимии марганца. В Eh-pH диапазоне подземных вод хозяйственно-питьевого назначения марганец может быть двух-, трех- и четырехвалентным, но наиболее распространены соединения Mn(II). Геохимия марганца в подземных водах определяется его химическими свойствами, к которым относятся:

1) малая растворимость гидроксидных форм и относительно высокая – гидроокисных. Марганец, как и железо, принадлежит к числу элементов, окисленные формы которых гораздо менее растворимы, чем восстановленные. Действительно, $PR_{Mn(OH)_3} = n \cdot 10^{-36}$, а $PR_{Mn(OH)_2} = n \cdot 10^{-13}$. Это означает, что окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ и последующий гидролиз $Mn^{3+} + 3OH^- = Mn(OH)_3(тв)$ должны приводить к осаждению гидроксидных и оксидных соединений марганца. Отметим, что для окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$ необходимы гораздо большие (по сравнению с окислением $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$) значения окислительно-восстановительного потенциала. Из рис. 11.5 следует, что преобразование окисленных форм марганца в околонеutralных подземных водах может быть только при Eh $> +600$ мВ. Это означает, что окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ гораздо менее распространенный процесс, чем окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$;

Рис. 11.5. Положение марганецсодержащих (>0,1 мг/л) подземных вод на Eh-pH-диаграмме $Mn^{2+}-H_2O-CO_3^{2-}$ (Eh-pH границы проведены для $\Sigma Mn = 10^{-6}$ моль/л при суммарной концентрации карбонатов 100 мг/л)

1 - кислые воды районов сульфидных месторождений; 2 - бескислородные-бессульфидные подземные воды; 3 - подземные воды с высоким содержанием органических веществ; 4 - Eh-pH граница равновесия в системе $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$; стрелкой показано направление увеличения концентрации марганца в подземных водах



2) малая растворимость карбонатов марганца ($PR_{MnCO_3} = n \cdot 10^{-10}$). В реальных условиях формирования околонефтяных подземных вод, когда концентрация $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ значительно больше концентрации OH^- , именно соединение $MnCO_3$ ограничивает распределение марганца, если он мигрирует в виде Mn^{2+} ; 3) слабая способность Mn^{2+} к комплексообразованию. По комплексообразующим способностям марганец близок к такому слабому комплексообразователю, как Ca^{2+} . Ниже приведены константы устойчивости комплексных соединений марганца с главными 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
$Mn^{2+} + CO_3^{2-} = MnCO_3^0$	$1,2 \cdot 10^4$
$Mn^{2+} + F^- = MnFe^+$	20
$Mn^{2+} + Cl^- = MnCl^+$	4,0
$Mn^{2+} + NO_3^- = MnNO_3^+$	2,5
$Mn^{2+} + FK^{2-} = MnFK^0$	$2 \cdot 10^4$

Выполненные авторами 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 с карбонатными ионами CO_3^{2-} . Первые имеют значение только в подземных водах

с очень высокой (>100 мг/л) концентрацией органических веществ, а вторые только в щелочных водах (pH > 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–pH условиях подземных вод хозяйственно-питьевого назначения среди его миграционных форм резко преобладает простой катион Mn^{2+} (>80%). 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 схеме $2\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{HCO}_3^-$

$$\text{и } [\text{Mn}^{2+}]^2 = 10^{-6,3} \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]^3}$$

Из приведенной реакции следует, что условиями, благоприятными для увеличения концентраций марганца в подземных водах (как и для железа), являются рост концентрации CO_2 в системе и уменьшение pH. На рис. 11.6, составленном на основе расчетов термодинамически возможных концентраций марганца в подземных водах, видно, что чем меньше pH 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 высоким содержанием органических веществ и бескислородно-бессульфидные пластовые воды, причем оба типа одновременно являются и железосодержащими водами.

Грунтовые воды с высоким содержанием органических веществ широко распространены на большей части гумидной зоны. Несмотря на высокие концентрации органических веществ, среди состояний марганца в этих водах резко

преобладают катионные формы марганца Mn^{2+} (>80%). Поэтому распределение в них концентраций марганца лимитируется $\Sigma\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, но концентрация CO_3^{2-} в этих водах минимальна – обычно грунтовые воды с высокой концентрацией органических веществ имеют низкие значения pH. Поэтому подземные воды с

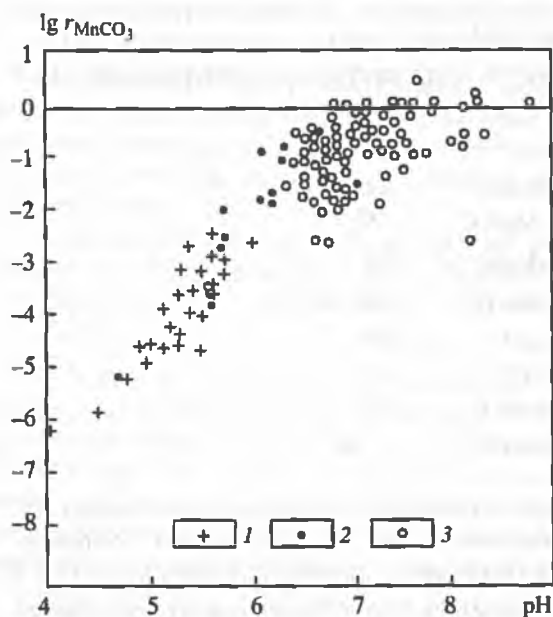


Рис. 11.6. Зависимость степени насыщения подземных вод по MnCO_3 от их pH (расчетные данные с учетом комплексообразования для 25 °C)

1 – болотные воды с высоким содержанием органических веществ; 2 – кислородсодержащие грунтовые воды коры выветривания массива кристаллических пород; 3 – бескислородные–бессульфидные напорные воды

высокой концентрацией органических веществ гумусового ряда имеют высокие потенциальные возможности накопления марганца, что реализуется вследствие высокой агрессивности этих вод по отношению к вмещающим породам. Такая агрессивность обусловлена: а) значительной концентрацией H^+ (вследствие диссоциации двухосновных фульво- и гуминовой кислот); б) высокого содержания в них CO_2 ($n \cdot 10$ мг/л). Содержание марганца в грунтовых водах с высокой концентрацией органических веществ достигает n мг/л, но его максимально возможные концентрации гораздо больше. Расчет термодинамически возможных, равновесных с $MnCO_3$, концентраций марганца в этих водах показал, что они могут достигать $n \cdot 100$ – $n \cdot 1000$ мг/л.

Бескислородно-бессульфидные пластовые воды распространены во многих гидрогеологических структурах, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Наиболее часто концентрация марганца в этих водах составляет 0, n – n мг/л (при максимальных ~ 10 мг/л). Причины таких высоких концентраций марганца в подземных водах заключаются в гидрогеологических условиях их образования, которые чрезвычайно благоприятны для сохранения и накопления марганца. Наиболее важное значение имеют: а) низкие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала, предохраняющие марганец от окислительных преобразований $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$ (на Eh–pH диаграмме бескислородно-бессульфидные воды лежат в поле Mn^{2+}); б) такие величины pH, при которых $a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$ всегда меньше PP_{MnCO_3} ; в) минимальная концентрация карбонатных анионов, вследствие чего карбонатное осаждение марганца становится невозможным. Этими геохимическими свойствами бескислородных и бессульфидных подземных вод определяются высокая максимально возможная концентрация марганца в этих водах (n , мг/л) и сохранение высокой степени дефицита насыщения их марганцем, степень дефицита насыщения растет при уменьшении pH подземных вод (см. рис. 11.6).

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 диаграмме Eh–pH верхняя граница поля распространения Mn^{2+} расположена выше поля собственно бескислородных вод и в околонейтральных средах может протягиваться до окислительно-восстановительного потенциала около +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 повышенную концентрацию органических веществ гумусового ряда. Концентрации марганца в грунтовых водах таких провинций обычно превышают кондиционные и достигают нескольких миллиграммов на литр. Типичные провинции марганецсодержащих подземных вод известны в северных регионах европейской части бывш. СССР (в Карелии, Архангельской и других областях), а также в Мещере, Украинском и Белорусском Полесье.

В пределах артезианских бассейнов провинции марганецсодержащих вод обычно оконтуриваются по значению их окислительно-восстановительного

потенциала менее +400 мВ (при околонеutralной реакции среды). В региональном плане провинции марганецсодержащих подземных вод соответствующего расположению провинций железосодержащих вод – отличаются только границами и площади их распространения. Ен окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$ выше, чем Ен окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, поэтому гидрогеохимические провинции марганецсодержащих подземных вод более обширны. Типичные их представители имеются в пределах Московского, Днепрово-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.

11.2.4. Ртуть

Предельно допустимые концентрации ртути в питьевых водах очень малы (0,5 мкг/л), с геохимических позиций это означает появление множества проблем, связанных с использованием ртутьсодержащих вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Известно, что существуют два типа подземных вод, различающихся по геохимическим процессам и условиям накопления в них ртути: а) воды ртутьсодержащих месторождений и б) подземные воды, формирующие высокие концентрации ртути при благоприятных геохимических воздействиях с породами, содержащим ртуть в кларковых количествах.

Основной минерал ртути на ее месторождениях – киноварь HgS , которая при взаимодействии с кислородсодержащими водами окисляется по реакции $HgS + 2O_2 = HgSO_4$. Сульфат ртути – относительно плохорастворимое соединение, которое в значимых концентрациях может существовать только в кислых средах (до pH 4). В таких кислых водах концентрация ртути может увеличиваться до 10 мкг/л и более. Но при увеличении pH происходит гидролиз ртути с образованием гидроксидных соединений, она осаждается в твердую фазу. В этом ртуть проявляет геохимические свойства типичного элемента-гидролизата: $PR_{Hg(OH)_2} = 3,6 \cdot 10^{-26}$, это означает, что в околонеutralных водах концентрация ртути должна быть минимальна. Действительно, расчет вероятных концентраций ртути в водах, находящихся в равновесии с $Hg(OH)_2$, показывает, что они не могут составлять более $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/л. Поэтому в подземных водах ртутьсодержащих месторождений ртуть (если нет явлений комплексообразования) быстро гидролизуется и удаляется в твердую фазу. В связи с этим водные ореолы ртути в подземных водах ртутьсодержащих месторождений имеют минимальные размеры. С точки зрения проблем питьевого водоснабжения – это локальный фактор, имеющий значение только в районах ртутьсодержащих месторождений.

Гораздо большее значение имеют региональные факторы формирования повышенных концентраций ртути в подземных водах, связанные с извлечением ртути из пород. Среднее содержание ртути в породах составляет 0,1–1,0 мг/кг; это значимый источник ртути для подземных вод, если учесть, что ее ПДК равна 0,0005 мг/л. Возможность извлечения ртути из пород и ее накопление в подземных водах определяются тем, что ртуть не только элемент-гидролизат, но и сильный элемент-комплексообразователь. Приведем константы устойчивости ртути с различными анионами подземных вод, по данным Г.А. Соломина (1992) и Г.М. Варшал (1983):

анионы	K_1	K_2
OH^-	$6 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{21}$
CO_3^{2-}	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{17}$
Cl^-	$1,2 \cdot 10^7$	
SO_4^{2-}	$2,6 \cdot 10^2$	
ФК^{2-}	$1,7 \cdot 10^{11}$	

Эти данные означают, что в реальных природных водах основными растворенными формами ртути должны быть гидрокомплексы, а также комплексные соединения с CO_3^{2-} и ФК^{2-} . Таким комплексобразованием объясняется то, что подземные воды, формирующиеся вне месторождений ртути, могут содержать ее в концентрациях, достигающих 0, n – 10 мкг/л.

Комплексообразование ртути в подземных и поверхностных водах хорошо изучено [Варшал, Буачидзе, 1983; Соломин, 1992], по расчетным данным, действительно, основными формами ртути в подземных водах являются комплексные соединения с OH^- , CO_3 и ФК . Значимость форм свободной ртути Hg^{2+} не превышает 0,01%. При отсутствии в подземных водах фульвокислот 50–60% форм ртути в подземных водах представлены ее гидрооксокомплексами и 30–40% – карбонатными комплексными соединениями. При увеличении в подземных водах концентрации фульвокислот общая картина миграционных форм ртути кардинальным образом изменяется в пользу комплексных соединений с ФК . Относительное содержание комплексного соединения HgФК^0 в подземных водах, содержащих ~10 мг/л ФК , увеличивается до 80–90%. Расчеты, выполненные Г.А. Соломиным (1992), показали, что 10 мг/л ФК могут удерживать в воде вследствие явлений комплексобразования до 19–20 мкг/л ртути.

Из такого комплексобразования ртути в подземных водах следует:

1) комплексообразование предохраняет ртуть от процессов гидролиза и осаждения в твердую фазу, поэтому в условиях комплексообразования рН-диапазон водной миграции ртути значительно расширяется, она может мигрировать не только в кислых водах, но и в околонейтральных и отчасти даже в щелочных (при высокой концентрации в них ФК);

2) образование комплексных соединений ртути с ФК способствует активному извлечению ртути из пород с кларковым (средним) содержанием и удерживать ее в значительных концентрациях. Поэтому в подземных водах с регионально повышенной концентрацией ФК , формирующихся даже в породах с кларковой концентрацией ртути, возможно и повышенное (значительно превышающее ПДК) ее содержание.

Отметим еще одно важное свойство ртути, проявляющееся при ее взаимодействиях с органическими веществами: в присутствии органических веществ, ртуть проявляет способность к метилированию и образует метилртуть CH_3Hg^+ и диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^0$. Это чрезвычайно токсичные соединения, ПДК которых по ориентировочным данным, на порядок меньше, чем ПДК ртути. Отравление метилированными формами ртути вызывает известную болезнь Минамата. Метилирование ртути может происходить при ее взаимодействии с различными видами органических веществ [Dissanayake, 1983], но особенно важно, что такое метилирование может происходить даже при взаимодействии ртути с фульвокислотами [Варшал, Буачидзе, 1983]. Обобщенная схема значимости метилированных форм ртути в подземных водах при

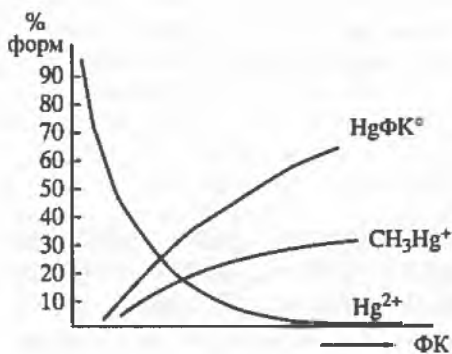


Рис. 11.7. Изменение доли различных миграционных форм ртути в подземных водах при увеличении в них концентрации фульвокислот (ФК) (обобщенные данные по материалам экспериментальных исследований)

увеличении в них концентраций фульво-кислот показана на рис. 11.7. Метилирование может происходить при самых минимальных концентрациях ртути. По материалам Г.В. Мотузовой и др. (1992), концентрации ртути 0,3–0,5 мкг/л уже достаточно, чтобы начался процесс ее метилирования. Оптимальные условия

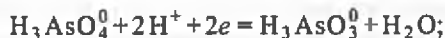
для метилирования ртути: обогащение среды органическими веществами, в том числе фульвокислотами; дефицит кислорода; низкий окислительно-восстановительный потенциал среды. Таким образом, в бескислородных подземных водах водоносных горизонтов в гумидных регионах может содержаться метилированная ртуть.

11.2.5. Мышьяк

Мышьяк — это 18-электронный анионогенный элемент с переменной валентностью. В подземных водах хозяйственно-питьевого назначения он может существовать в трех- и пятивалентном состоянии.

Базовая форма мышьяка в подземных водах — мышьяковая кислота $H_3AsO_4^0$ — трехосновная, легко диссоциирующая (pK_1 2,26; pK_2 6,97; pK_3 11,57). Исходя из этого pH-границы существования анионов этой кислоты в подземных водах составляют соответственно $pH_{H_3AsO_4/H_2AsO_4^-}$ 2,26; $pH_{H_2AsO_4^-/HASO_4^{2-}}$ 6,97; $pH_{HASO_4^{2-}/AsO_4^{3-}}$ 11,57. Отсюда следует, что наиболее распространенными формами мышьяка в кислородсодержащих околонеутральных подземных водах с высокими значениями $Eh > 300$ мВ являются анионы $H_4AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ (рис. 11.8).

При уменьшении окислительно-восстановительного потенциала высшие кислородные формы мышьяка трансформируются (восстанавливаются) в низшие, при этом образуются мышьяковистая кислота и ее анионы:



В околонеутральных подземных водах восстановление $H_3AsO_4^0 \rightarrow H_3AsO_3^0$ происходит при $Eh \sim 100\text{--}150$ мВ. Первая константа диссоциации мышьяковистой кислоты $K_1 = 10^{-9,2}$. 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 околонеутральных подземных водах с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала является $H_3AsO_3^0$.

Таким образом, в околонеутральных подземных водах мышьяк образует следующие неорганические формы:

1) кислородсодержащие воды с $Eh > 250$ мВ: $H_2AsO_4^- > HASO_4^{2-} > H_3AsO_4^0$;

Рис. 11.8. Положение мышьяксодержащих подземных вод на Eh-pH-диаграмме As-H₂O-S²⁻

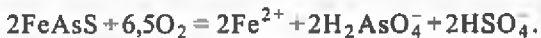
1 - кислородсодержащие воды верхних водоносных горизонтов; 2 - бескислородные и бессульфидные воды; 3 - сульфидные воды

2) бескислородные и бессульфидные воды с Eh < 250 мВ: H₃AsO₃⁰ > H₂AsO₃⁻.

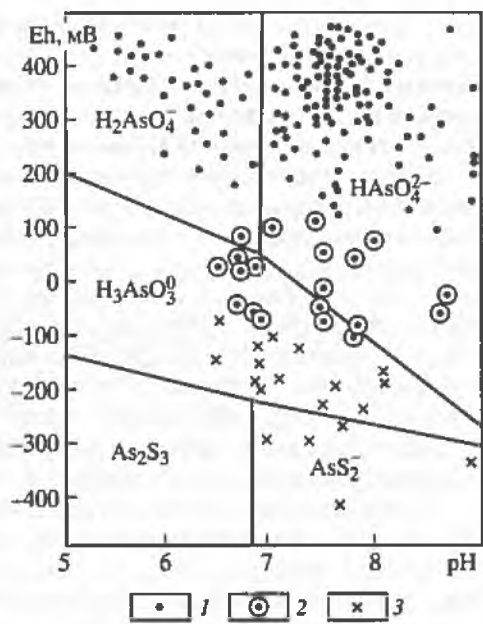
Многие природные соединения мышьяка хорошо растворимы. Растворимость мышьяковой и мышьяковистой кислот в воде составляет $n \cdot 10$ г/л. Еще более высокую растворимость ($n \cdot 100$ г/л) имеют соединения анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот с натрием. В то же время арсенаты и арсениты кальция и магния являются мало-растворимыми: $PR_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$; $PR_{Mg_3(AsO_4)_2} = 2,1 \cdot 10^{-20}$. Такой раство-

римости достаточно для существования в малокальциевых околонеутральных маломинерализованных водах содержания мышьяка до $n \cdot 10$ мкг/л. Но тем не менее значительная разность в растворимости натриевых и кальциевых (магнелиевых) соединений мышьяка в воде определяет гораздо большую благоприятность натриевых вод для миграции и накопления в них мышьяка по сравнению с кальциевыми (магнелиевыми). Следствием большей благоприятности натриевых подземных вод для миграции мышьяка являются: а) увеличение встречаемости повышенной концентрации мышьяка в грунтовых водах в общей схеме их гидрогеохимической зональности при переходе от маломинерализованных HCO₃-Ca вод к более минерализованным HCO₃-Na водам аридной зоны; б) увеличение встречаемости повышенной концентрации мышьяка в общей схеме вертикальной гидрогеохимической зональности геологических структур при смене менее минерализованных подземных вод HCO₃-Ca состава на более минерализованные воды HCO₃-Na состава. Характерные примеры такой зональности в распределении мышьяка имеются в пределах Молдавского артезианского бассейна, где в HCO₃-Na и HCO₃-Cl-Na водах тортон-сарматского и верхнемелового горизонтов концентрации мышьяка увеличиваются до 20 мкг/л.

Рассмотрим причины увеличения содержания мышьяка в подземных водах. Прежде всего это связано с окислением его сульфидных минералов. Так, при окислении арсенопирита в кислой и околонеутральной средах образуются H₂AsO₄⁻ и H₂SO₄. Реакция окисления арсенопирита имеет вид



Собственные сульфиды мышьяка - реалгар AsS и аурипигмент As₂S₃ также окисляются с образованием растворимых соединений $12AsS + 3O_2 = 4As_2S_3(тв) + 2As_2O_3$; $As_2S_3 + 3H_2O + 6O_2 = As_2O_3 + 3H_2SO_4^0$ и далее $As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3^0$.



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 и Большой Кавказ и др.

Случаи увеличения содержания мышьяка в подземных водах районов сульфидных месторождений достаточно часты, что затрудняет 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: $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca}$, $\text{SO}_4\text{--Ca}$, $\text{SO}_4\text{--Na}$ 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 концентрации 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 повышенное количество мышьяка. К таким металлогеническим провинциям относятся 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 наиболее 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 высоким содержанием мышьяка формируются в водоносных горизонтах, сложенных песчано-сланцевыми породами, в которых оно обычно максимально. В то же время в гидрогеохимических провинциях мышьяк­содержащих вод повышенные концентрации мышьяка наиболее часто имеют воды $\text{HCO}_3\text{--Na}$ и $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ состава. Причина этого в более высокой растворимости натриевых соединений анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот. Поэтому в общей схеме вертикальной гидрогеохимической зональности гидрогеологических структур мышьяковых провинций отмечено увеличение концентрации 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.

Обзор полевых наблюдений, выполненный в работе [Smedley, Kinniburgh, 2002], показал, что в гидрогеохимии мышьяка большую роль играет сорбция As(III) и As(V) на минералах, особенно на гидроокиси железа. Константа сорбции K_d для изотермы 25 °С, рН = 7 равна $n \times 10^6$ л/кг, сорбционная емкость 25–28 г/кг [Рыженко и др., 2009]. Моделирование системы “вода-порода” показало, что десорбция мышьяка происходит при подщелачивании водного раствора и снижении Eh, особенно существенно ниже равновесия гидроокись железа-сидерит. По этим причинам бытовое загрязнение подземных вод сопровождается локальным повышением концентрации мышьяка в водной фазе [Wang et al., 2009; Рыженко и др., 2010].

11.2.6. Селен

Селен – 18-электронный аниогенный элемент с переменной валентностью. В подземных водах – это геохимический аналог серы. В окислительно-восстановительных условиях подземных вод он может находиться в валентностях +6, +4, –2. Основными миграционными формами селена в подземных водах являются соединения селеновой H_2SeO_4 , селенистой H_2SeO_3 и селенисто-водородной H_2Se кислот. Эти кислоты имеют относительно высокие значения констант диссоциации: $K_{H_2SeO_4}^1 = n \cdot 10^{-2}$; $K_{H_2SeO_3}^1 = n \cdot 10^{-3}$; $K_{H_2Se}^1 = n \cdot 10^{-4}$, поэтому в околонейтральных подземных водах эти кислоты диссоциируют с образованием анионов – селенатов, селенитов и селенидов (рис. 11.9). В наиболее распространенных окислительно-восстановительных состояниях околонейтральных подземных вод ($Eh > +200$ мВ) селен присутствует преимущественно в виде селенит- и гидроселенит-ионов (SeO_3^{2-} и $HSeO_3^-$). При низких положительных значениях Eh растворимые формы селена трансформируются в самородную форму селена ($Se_{тн}$), а при дальнейшем снижении Eh до отрицательных значений селен образует гидроселенит-ион HSe^- . Известно также, что он способен образовывать соединения с органическими веществами.

Изучение геохимии селена в подземных водах имеет сложную историю [Крайнов и др., 1983]. До недавнего времени данные о концентрациях селена в подземных водах часто были аналитически завышенными, что вызвано низкой достоверностью применявшегося ранее в гидрогеохимической практике колориметрического метода с 3,3-диаминбензидином. В настоящее время селен в подземных водах определяют более достоверным методом с 2,3-диаминонафталином (ГОСТ 19413-81). Массовое использование этого метода позволило сформулировать основные принципы современной гидрогеохимии селена. Установлено, что главным фактором, определяющим распределение селена в подземных водах, является их Eh .

Селенсодержащие подземные воды делятся на два крайних геохимических типа – с высоким (более +200 мВ) и низким (менее – 100 мВ) значениями этого показателя.

Селенсодержащие подземные воды с высоким значением Eh . Эти подземные воды возникают на первых стадиях их формирования в зонах окисления, корях выветривания и областях питания водоносных горизонтов. Содержание селена в таких водах может достигать десятков микрограммов на литр. На Eh - pH - диаграмме $Se-H_2O$ фигуративные точки этих вод расположены в поле $HSeO_3^-$ и SeO_3^{2-} . Максимальное содержание селена (десятки микрограммов на литр) в околонейтральных подземных водах обнаружены в водах с высокой концентрацией сульфатов. Результаты нашего [Крайнов и др., 1983] изучения маломинерализованных околонейтральных селенсодержащих подземных вод Молдавского, Кызылкумского, Днепрово-Донецкого, Припятского и других артезианских бассейнов, а также складчатых структур Донецкого бассейна, Средней Азии, Камчатки показали, что высокое содержание селена чаще приурочено к сульфатным водам. При этом на примере Молдавского артезианского бассейна устанавливается положительная корреляция $S-Se$, что, вероятно, обусловлено, во-первых, окислением селенсодержащих сульфидов и, во-вторых, параллельным увеличением концентрации сульфатной серы и селена при повышении минерализации подземных вод в процессе их формирования в водоносном горизонте. Причины высоких концентраций селена в подземных водах на первых стадиях

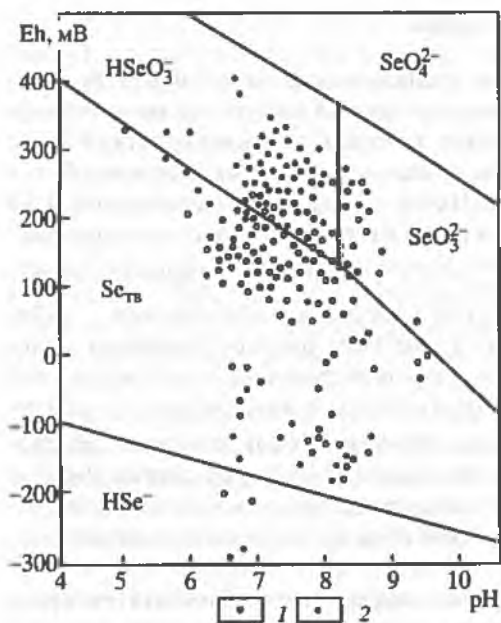


Рис. 11.9. Схема расположения селеносодержащих подземных вод Молдавского, Предкарпатского, Ферганского бассейнов и гидрогеологических массивов Карпат, Тянь-Шаня, Памира, Камчатки на Eh-pH диаграмме Se-H₂O (Eh-pH границы для температуры 25 °С при концентрации селена 10⁻⁶ моль/л)

Содержание селена, мкг/л: 1 - <1; 2 - >1

формирования их химического состава понятны из результатов предыдущих геохимических исследований.

Известно, что при первоначальном взаимодействии в системе вода-порода селен является весьма подвижным мигрантом. Так, по данным Т.Ф. Бойко (1976), коэффициент устойчивости селена, например, в профилях выветривания изверженных пород составляет 0,4–0,7. Это означает, что 30–60% массы селена выносятся из профилей

выветривания. При этом катионный состав подземных вод не влияет на распределение в них селена, что понятно, так как ПР CaSeO₃, MgSeO₃, SrSeO₃ равны $n(10^{-5} \div 10^{-6})$, а селенит натрия, а также селенаты основных катионов подземных вод хорошо растворимые соединения. По приведенным значениям ПР даже при максимальных содержаниях кальция и магния в маломинерализованных водах с высокими значениями Eh могут существовать миллиграммовые концентрации селена. Поэтому селеносодержащие воды с высокими значениями Eh обладают разнообразным химическим составом – могут преобладать все основные катионы (кальций, магний, натрий). Несколько сложнее обстоит дело в отношении сосуществования в подземных водах селена и железа. Минимальное значение ПР $Fe_2(SeO_4)_3 = 2 \cdot 10^{-31}$ означает, что любые, даже минимальные концентрации Fe³⁺ должны выводить практически весь селен из подземных вод. На самом деле это не происходит – в подземных околонейтральных водах могут сосуществовать железо и селен в значительных концентрациях. Наиболее вероятная причина этого заключается в том, что в околонейтральных водах более 99% массы Fe³⁺ связано в гидроксиорганические соединения [Крайнов и др., 1982]. Это означает, что маломинерализованные подземные воды всегда характеризуются высоким дефицитом насыщения селеном, а селеновые системы вода-порода далеки от химического равновесия. В связи с этим на распределение селена в маломинерализованных водах с высокими значениями Eh большое влияние оказывают его распределение и формы в водовмещающих породах. Поэтому существуют гидрогеохимические провинции с высоким содержанием селена в подземных водах (см. ниже).

В подземных водах с высокими значениями Eh селен присутствует в различных неорганических и органических формах. С помощью методов химической термодинамики (учитывая и задавая Eh-pH-параметры) были рассчитаны состояния селена в конкретных подземных водах. Результаты расчетов показывают, что в реальных для подземных вод окислительно-восстановительных состояниях

в кислых и околонейтральных условиях в них должны преобладать HSeO_3^- и SeO_3^{2-} . Это следует из расположения фигуративных точек подземных вод на Eh-pH диаграммах (см. рис. 11.9). Действительно, судя по Eh-pH диаграммам, приведенным в работе [Дьячкова, Ходаковский, 1968], Eh при котором SeO_4^{2-} преобладает в кислых и околонейтральных растворах, составляет >500 мВ, такие значения редко наблюдаются в околонейтральных подземных водах. Таким образом, с точки зрения методов химической термодинамики вопрос о формах селена в подземных водах оказывается достаточно простым – в Eh-pH условиях подземных вод должны преобладать соединения Se^{4+} , а величина $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ в этих водах должна превышать единицу. На самом деле вопрос о формах селена в подземных водах сложнее, ибо экспериментальные исследования показывают, что преобладание Se^{4+} в подземных водах не повсеместно.

С помощью метода отдельного определения различных форм селена, предложенного И.И. Назаренко, И.В. Кисловой (1977), нами [Крайнов и др., 1983] установлены реальные формы селена в подземных водах различных регионов. В результате выявлено, что в большинстве подземных вод величина отношения $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ составляет более единицы. Но существуют подземные воды, где значение отношения $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ опускается до 0,2, т.е. в этих водах соединения Se^{6+} преобладают. Такие воды распространены в Кызылкумах и на Камчатке, обычно это грунтовые воды кор выветривания.

Вопрос о формах селена в подземных водах осложняется еще и существованием его соединений с органическими веществами. Упомянутая выше методика отдельного определения форм селена в подземных водах позволила нам оценить значимость селен-органических соединений в реальных подземных водах различных регионов. Оказалось, что содержание селен-органических соединений в совокупности его различных форм может достигать 70%. Такие селено-органические формы наиболее распространены в грунтовых водах гумидной зоны (Камчатка, Белорусская часть Полесья и др.) и, наоборот, они отсутствуют в грунтовых водах Кызылкумов. Существование органических форм селена имеет важное геохимическое последствие: оказалось, что Eh-pH границы систем HSeO_3^- , $\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}^{IV}$ не лимитируют распространение селенсодержащих подземных вод. Существование селеноорганических форм в подземных водах сдвигает Eh-pH поле существования растворимых форм селена далеко в поле термодинамического преобладания Se^{IV} .

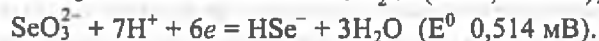
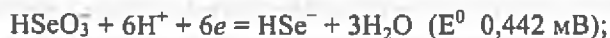
Селенсодержащие подземные воды с низким значением Eh. В таких водах наблюдается также увеличение концентрации селена. Оно невелико (около нескольких микрограммов на литр), но его вполне достаточно, чтобы превысить современные ПДК селена (табл. 11.2) и вывести подземные воды из ряда кондиционных. Селенсодержащие подземные воды с низкими значениями Eh формируются в погруженных частях водоносных горизонтов. Они имеют повышенную минерализацию, приближающуюся к предельной для хозяйственно-питьевого водоснабжения, при HCO_3^- -Na, HCO_3^- - SO_4 -Na, HCO_3^- -Cl-Na, SO_4 -Ca составе вод. Часто такие воды являются сульфидными, т.е. содержат восстановленные формы серы в виде H_2S и HS^- . Система серы для таких вод является потенциалзакрепляющей.

Известно, что при уменьшении значений Eh любых растворов происходит восстановление ионов селенита SeO_3^{2-} и гидроселенита HSeO_3^- до Se^{IV} . Это восстановление происходит вследствие не только неорганических преобразований $\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$, но и бактериаль-

ной селенитредукции, конечным продуктом которой являются $Se_{тв}$ и, вероятно, селениды. Eh восстановления $HSeO_3^-$ до $Se_{тв}$ в значительном диапазоне кислотно-щелочных условий достаточно высок. Например, при pH ~7 этот потенциал, по данным И.Б. Дьячковой и И.Л. Ходаковского (1968), имеет значения около +200 мВ. Поэтому процесс восстановления $HSeO_3^- - Se_{тв}$ в подземной гидросфере теоретически должен быть широко распространен. Процесс осаждения селена из растворов при уменьшении их Eh вследствие действия различных редуцирующих систем экспериментально воспроизведен многими исследователями, в том числе и нами. Важно отметить, что даже резкое и значительное снижение Eh растворов, содержащих реальные природные концентрации селена ($n \cdot 10$ мкг/л), не приводит к полному аналитическому его удалению из таких природных растворов. Так, в наших экспериментах при снижении Eh до $-(50 \div 170)$ мВ сульфидами и гидросульфидами натрия из первоначальных 100 мкг/л в итоговом растворе осталось 20–40 мкг/л селена. В экспериментах Э.Г. Васильевой (1972) при снижении Eh до $-(400 \div 500)$ мВ атомарным водородом в результирующем растворе осталось приблизительно 20 мкг/л селена. Аналогичный порядок остаточного селена был получен ею при фильтрации селенсодержащих искусственных и природных растворов через сероцветные породы. Эти материалы не отвергают существования восстановительного геохимического барьера для селена – такой барьер действительно существует в гидрогеологических структурах (см. рис. 11.9), но они иллюстрируют важные для познания реальной геохимии селена в подземных водах положения:

- на восстановительном барьере осаждается далеко не весь селен подземных вод, некоторая часть его концентрации проходит барьер, продолжая мигрировать в подземных водах, и ее вполне достаточно, чтобы сделать подземные воды некондиционными;

- в реальных подземных водах окисленные кислородные формы селена ($HSeO_3^-$, SeO_3^{2-}) и восстановленные (H_2Se^0 , HSe^-), вероятно, могут быть связаны не только через твердую фазу самородного селена, но и непосредственно через систему реакций



Это позволяет рассчитывать формы селена в значительном окислительно-восстановительном диапазоне без учета $Se_{тв}$.

Рассмотренные геохимические типы селенсодержащих подземных вод, а соответственно и повышенные концентрации в них селена распространены в гидрогеологических структурах строго закономерно. В пределах артезианских бассейнов при погружении водоносных горизонтов формируются закономерно расположенные поля селенсодержащих подземных вод, охарактеризованные в работе [Крайнов и др., 1983].

Концентрация селена в подземных водах изменяется в соответствии с геохимическими особенностями самих подземных вод. Но такие воды всегда формируются в тесном взаимодействии с водовмещающими породами, которые в зависимости от концентраций в них селена могут в разной степени служить его источником. В связи с этим распределение селена в подземных водах непосредственно зависит от металлогенических особенностей регионов, в частности, от распределения его в породах. Средняя концентрация селена в породах составляет всего $n \cdot 10^{-6}\%$, поэтому в таких породах формируются подземные воды

с минимальной его концентрацией, как правило, не превышающей 1 мкг/л. Подземные воды с большим содержанием селена распространены в металлогенически специализированных на селен провинциях. Наиболее резкое влияние обогащенности пород селеном проявляется в геохимическом типе селеносодержащих подземных вод с высокими значениями Eh. Так, в грунтовых и напорных (палеоген-неогеновые горизонты) водах Кызылкумского и ряда других бассейнов Средней Азии фоновые содержания селена повышены до 5 мкг/л. В ряде регионов Средней Азии даже в водах четвертичных отложений (в том числе аллювиальных) содержание селена достигает 10 мкг/л. Аналогично в грунтовых водах палеоген-неогенового комплекса эффузивных пород Южной Камчатки фоновое содержание селена составляет 2–3 мкг/л.

Особенности распределения селена в породах в целом не изменяют общей картины его зональности в подземных водах в зависимости от Eh–pH состояния, а только усиливают контрастность распределений.

Отметим, что селен относится к числу таких элементов, для которых характерны интенсивные сорбционные соосаждения, ведущие к самоочищению подземных вод. Селен – анионогенный микроэлемент, в геохимии которого сорбционные процессы имеют важное значение. Сорбционное соосаждение селена гидроксидами железа, глинами, карбонатами и, вероятно, органическими веществами известно из многочисленной геохимической и химической литературы. Процесс сорбционного соосаждения селена – наиболее значимый геохимический процесс его удаления из подземных вод. ($\lg K_d = 3,6$ [Allison, Allison, 2005]). Именно он, а не восстановление до Se_{IV} (как считалось ранее) выводит основную массу селена из подземных вод. Отражением сорбционных процессов соосаждения селена является постоянное отставание роста его концентраций от увеличения минерализации подземных вод. Действительно, в маломинерализованных ($< 0,5$ г/л) подземных водах величина Se/M составляет $n \cdot 10^{-5}$, а в более минерализованных (> 5 г/л) быстро уменьшается до $n \cdot 10^{-8}$. Отсюда следует, что инженерно-технологические приемы очищения хозяйственно-питьевых подземных вод от селена должны быть основаны на сорбционных методах.

11.2.7. Фтор

Общие сведения о гидрогеохимии фтора. Фтор принадлежит к числу элементов, чрезвычайно осложняющих хозяйственно-питьевое водоснабжение во многих регионах России и других странах. Маломинерализованные и солоноватые (до 5 г/л) воды с повышенной концентрацией фтора широко распространены в верхних водоносных горизонтах, содержание фтора в них достигает 27 мг/л. В связи с обогащенностью пресных маломинерализованных вод ряда районов фтором использование их для питьевого водоснабжения составляет одну из важнейших практических проблем, разрабатываемых в настоящее время в разных странах.

Но несмотря на усиленное внимание к фтороносным водам эта проблема далека от разрешения. Так, в США, где широко применяется централизованное и индивидуальное дефторирование, несколько миллионов человек пользуются водой с повышенным содержанием фтора. Чрезвычайно тяжелая ситуация в отношении использования фтороносных вод складывается в Индии и других странах, достаточно сложна она и в России.

Для познания геохимии фтора в подземных водах имеют значение следующие его химические свойства.

Таблица 11.3

Логарифмы констант устойчивости 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	–
B ³⁺	–	–	3,57	6,21	–	–
Be ²⁺	5,88	10,81	14,37	16,37	–	–

1. Фтор, имея максимальную электроотрицательность, является типичным носителем свойств анионогенных элементов, будучи в то же время универсальным лигандом для 8-электронных элементов-комплексообразователей. Фторокомплексные соединения этих элементов имеют относительно высокую устойчивость (табл. 11.3).

Фторокомплексные соединения разлагаются только в щелочной среде $\text{AlF}_n^{3-n} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{F}^-$, и поэтому в кислых и околонейтральных водах широко распространены фторокомплексные соединения с основными катионами подземных вод (рис. 11.10).

Свойство фтора быть универсальным лигандом определяет 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 есть еще и функция комплексообразования в растворах. В связи с этим в присутствии элементов-комплексообразователей, образующих с фтором устойчивые комплексные соединения, растворимость фторсодержащих соединений увеличивается: 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 $\text{CaF}_{2(\text{тв})} + \text{Al}^{3+} = \text{AlF}_2^{2+} + \text{Ca}^{2+}$).

2. Важное отличие фтора от других галогенов – малая растворимость кальциевых солей. Действительно, при высокой рас-

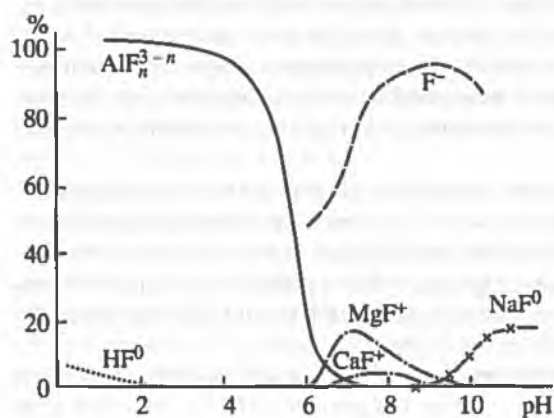


Рис. 11.10. Изменение миграционных форм фтора в подземных водах в зависимости от их pH (обобщающие данные для 25 °С)

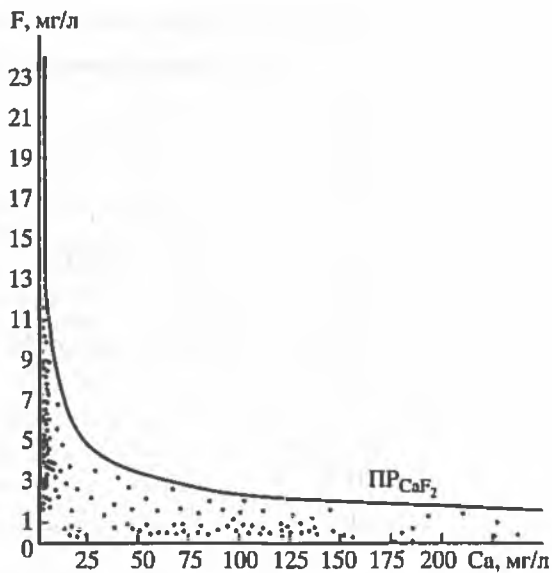
Рис. 11.11. Положение маломинерализованных подземных вод на диаграмме Ca-F

творимости CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 растворимость CaF_2 минимальна ($\text{PP}_{\text{CaF}_2} = n \cdot 10^{-11}$). Поэтому содержание фтора в подземных водах лимитируется содержанием кальция – количественно это выражается в подчинении содержания фтора в маломинерализованных подземных водах произведению растворимости CaF_2 (рис. 11.11).

Наоборот, вследствие высокой растворимости NaF (42,8 г/кг при 20 °С) монокатионные натриевые воды всегда недосыщены фтором, они способны активно его накапливать, увеличение минерализации этих вод приводит к возрастанию в них содержания F. В связи разной растворимостью фторидов натрия и кальция переход фтора из пород в подземные воды, а также его содержание в этих водах зависит от величины отношения 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 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ подземные воды всегда благоприятнее для извлечения фтора из пород и его накопления, в таких водах содержание фтора обычно повышено.

Геохимические типы фтороносных подземных вод. В земной коре присутствуют несколько геохимических типов подземных вод с высоким содержанием фтора. Главными среди них являются: а) пластовые $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$; $\text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Mg}$; $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$ воды структур, сложенных осадочными породами; б) трещинно-жильные $\text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; $\text{SO}_4\text{-Na}$ воды массивов кристаллических и метаморфизованных пород.

Пластовые фтороносные воды на территории бывш. СССР известны во многих артезианских бассейнах Восточно-Европейской платформы (Московском, Прибалтийском, Днепрово-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) $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ воды, содержащие фтора до 20 мг/л и более. Увеличение содержания фтора в этих водах происходит в соответствии с ростом величины отношения Na/Ca (см. рис. [Крайнов и др., 2004]). Верхним пределом, лимитирующим концентрацию фтора в пластовых водах артезианских бассейнов, является PP_{CaF_2} . Анализом минеральных равновесий в системе “карбонатные породы-вода” показано, что при насыщении водной фазы относительно флюорита и ассоциации с доломитом равновесная концентрация фтора возрастает при повышении концентрации магния, снижении равновесного парциального давления углекислоты, достигая



Избыток MgO в карбонатной породе = 8 моль

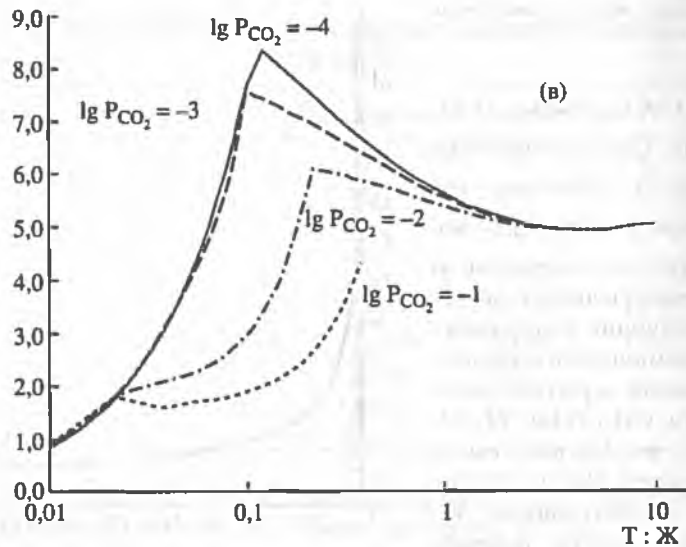


Рис. 11.12. Изменение содержания F в водном растворе системы "карбонатная порода-вода" при изменении отношения вода-порода (Т/Ж) при различных равновесных парциальных давлениях CO_2

8–10 мг/л (рис. 11.12). При лабораторном эксперименте установлено [Алексеев и др., 2010], что устойчивой является ассоциация фторацетат + кальций + доломит (+ гипс).

Основными состояниями фтора в пластовых водах являются F^- , NaF^0 , MgF^+ , CaF^+ , AlF_n^{3-n} , а также соединения фтора с фульвокислотами, причем доля F^- , NaF^0 и фторорганических соединений увеличивается с ростом pH среды.

Фтороносные трещинно-жильные воды широко распространены в пределах массивов интрузивных, эффузивных и метаморфизованных пород. Они известны во многих регионах бывш. СССР (Средняя Азия, Забайкалье, Приморье, Северо-Восток РФ, Казахстан, Кольский п-ов и др.). Такие фтороносные воды имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$ состав, обычно их pH > 7,0. Распределение фтора в таких водах обычно также ограничивается PP_{CaF_2} . Расчетами установлено, что среди состояний фтора в этих водах преобладает F^- (> 90%), минимальную значимость имеет NaF^0 , а при высоком содержании магния — MgF^+ .

Зональность фтороносных вод. Распределение фтора в подземных водах закономерно, оно подчиняется горизонтальной и вертикальной гидрогеохимической зональности. Для грунтовых вод горизонтальная зональность выражается в увеличении содержания фтора (до $n \cdot 10$ мг/л) в более минерализованных натриевых (особенно в $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$) водах зоны континентального засоления (против $\text{F} < 0,2$ мг/л в маломинерализованных водах северных и высокогорных районов зоны выщелачивания) (табл. 11.4).

Вертикальная зональность распределения фтора выражается в закономерном изменении его концентрации в зависимости от вертикального изменения химического состава подземных вод. В любой гидрогеологической структуре существуют водоносные горизонты и комплексы, подземные воды которых характери-

Таблица 11.4

Концентрация фтора в грунтовых водах

Гидрогеохимические, климатические, ландшафтные и металлогенические особенности регионов	Содержание фтора, мг/л
<i>Зона грунтовых вод выщелачивания</i>	
Северные районы, высокогорные, горно-луговые, горно-таежные ландшафты; территория распространения многолетней мерзлоты; районы распространения хорошо промытых ледниковых отложений Равнинные территории умеренных широт; слабодифференцированные горные районы; горные районы с многолетней мерзлотой во фтороносных провинциях	0,0л + 0,2 0,1 + 0,7 (реже > 0,7)
<i>Зона грунтовых вод континентального засоления</i>	
Степные, сухостепные, пустынные ландшафты Фтороносные провинции в зоне континентального засоления	≅ n ≅ 10

зуются максимальной для данной структуры концентрацией фтора. К ним, как правило, относятся геохимические зоны $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод с высокими значениями pH и Na/Ca. При прочих равных условиях воды с максимальным содержанием фтора формируются в наиболее фтороносных вмещающих породах. Этим объясняется тяготение наиболее фтороносных вод к металлогеническим провинциям, специализированным на фтор.

Действительно, фтороносные подземные воды наиболее распространены во фтороносных металлогенических провинциях (восточная часть Средней Азии, Казахстан, Забайкалье, Приморье, Хабаровский край). Но районы фтороносных подземных вод далеко не ограничены только этими металлогеническими провинциями, которые определяют только большую вероятность формирования фтороносных вод, но не служат решающим фактором. Так, при наличии подземных вод натриевого состава с высокой величиной отношения Na/Ca значительные концентрации фтора в них могут формироваться даже в породах с кларковой концентрацией F. Кларк фтора составляет $n \cdot 100$ мг/кг, поэтому любые водовмещающие породы являются мощным источником фтора для подземных вод. При этом в гидрогеохимических системах порода-фтороносные подземные воды достаточно часто наблюдается приближение концентраций фтора к состояниям химического равновесия по отношению к CaF_2 (рис. 11.12).

Мы рассмотрели распределение фтора в подземных водах, формирующихся в региональных естественных геохимических условиях. Но на этом фоне существуют локальные увеличения его концентраций, связанные с месторождениями полезных ископаемых и стоками с них. 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 селлаит MgF_2 , геарксутит $\text{Ca}[\text{Al}(\text{F},\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и др. Воды, формирующиеся в районах таких месторождений, и стоки из горных выработок в значительной степени могут увеличивать содержание 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. Такими типичными месторождениями являются скарновые вольфрамитовые и шеелитовые месторождения, пегматитовые и пневматолито-гидротермальные месторождения лития, цезия и бериллия, скарновые месторождения бора и др. Основной минерал фтора – флюорит. Месторождения сопровождаются эндогенными ореолами фтора с локально повышенной концентрацией во вмещающих породах. Содержание фтора в водах разных месторождений, несмотря на различия в их минеральном составе, довольно однообразно. Максимальное содержание фтора даже в водах флюоритовых месторождений обычно составляет несколько миллиграммов на литр. Это объясняется, во-первых, незначительной растворимостью флюорита. В соответствии с растворимостью флюорита рассчитано, что в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с CaF_2 , должно быть ~7,5 мг л фтора. Порядок содержаний фтора, обнаруживаемых в водах месторождений, принципиально соответствует этой величине. Во-вторых, воды месторождений рассматриваемого типа по катионному составу обычно являются кальциевыми.

Фтор – сильнейший и универсальный лиганд, а подземные воды рассматриваемого типа месторождений содержат множество 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 содержание определяется PR_{CaF_2} . Это связано с разрушением фторкомплексных соединений в присутствии значительных концентраций кальция.

Месторождения массивов щелочных пород. Среди разнообразных формаций щелочных пород наиболее распространены нефелиновые сиениты (агпайтового и миаскитового типов), ультраосновные щелочные породы и генетически связанные с ними карбонатиты. К этим формациям приурочены 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 содержание фтора обычное для подземных вод и максимально достигает 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 (табл. 15.14).

Первопричина такого различия заключается в неодинаковой растворимости минералов фтора – его концентраторов в щелочных породах. Большое значение имеет и специфика химического состава вод, формирующихся в разных породах. Поскольку в агпайтовых нефелиновых сиенитах основным минералом фтора является виллиомит, а в остальных – флюорит, то содержание фтора в водах прежде всего определяется растворимостью этих минералов. В насыщенном растворе, находящемся в равновесии с NaF , содержание фтора может достигать ~19 г/л. В глубоких горизонтах массивов агпайтовых нефелиновых сиенитов содержание фтора в подземных водах приближается к этому значению [Крайнов и др., 1969].

Откачка таких вод на поверхность и сброс их в поверхностные воды приводят к тяжелейшим загрязнениям среды и к значительному увеличению количества фтора в поверхностных и подземных водах. Такое загрязнение вод фтором серьезно осложняет водоснабжение в районах фторсодержащих месторождений, так как при эксплуатационном водоотборе фронт загрязненных фтором вод может подтягиваться к водозаборным сооружениям. Проблема осложняется еще и стоками из горных выработок фторсодержащих месторождений, так как стоки, инфильтруясь в подземные воды продуктивных горизонтов, создают вместе с ореольными водами крупнейшие очаги загрязнения подземных вод фтором. В районах этих месторождений подземные воды, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения, как правило, неблагоприятны по содержанию фтора, поэтому здесь часто наблюдается заболевание флюорозом.

Влияние форм фтора и его соотношений с другими элементами подземных вод на распространение эндемического флюороза. Из биохимических достижений последних лет отметим следующие.

1. Биохимическое действие элементов изменяется в зависимости от тех химических состояний, в которых они находятся в воде. Биохимический эффект сложных состояний элементов не тождествен эффекту от их простых форм. Так, фтор, будучи токсичным для человека (при содержании $> 1,5$ мг/л) в случае его существования в воде в виде F^- , перестает быть таковым при нахождении его в виде BF_4^- . Экспериментально установлено, что введение в организм человека токсичных доз в виде BF_4^- исключает риск заболевания флюорозом, так как, будучи устойчивым в кислых средах, это соединение не усваивается организмом. Аналогично снижается токсичность фтора при образовании комплексных соединений типа AlF_n^{3-n} и FeF_n^{3-n} . При высокой концентрации фтора образование таких соединений ведет к уменьшению его флюорозного действия, а при кондиционном содержании – к снижению его антикариесного действия. В связи с этим известен путь снижения флюорозного действия фтора путем добавки в воду соединений алюминия.

2. Большое значение имеют те сочетания элементов, в которых они поступают в организм человека. Биохимический эффект элементов может усиливаться или уменьшаться в зависимости от этих сочетаний. Этому вопросу посвящены специальные работы А.П. Виноградова и В.В. Ковальского. По их данным, рост величины Sr/Ca в биогеохимической среде способствует возникновению Уровской эндемии, увеличение P/Ca – возникновению остеопороза. Известно также, что для возникновения зубных эндемий имеет значение не только абсолютное содержание йода, но и соотношение его с цинком, медью, кобальтом и другими халькофильными элементами (т.е. с элементами, образующими с йодом устойчивые комплексные соединения). Высокую физиологическую значимость соотношений между элементами с позиций комплексообразования объяснил в 1975 г. Д. Уильямс, который теоретически обосновал и практически доказал возможность устранения в организме человека нежелательных и токсичных действий одних элементов введением других. Это согласуется с развивающимся в настоящее время в координационной химии направлением использования комплексонов для решения химических, технологических и даже медицинских задач. В частности, принцип образования в организме человека устойчивых комплексных соединений химических элементов с комплексонами заложен в основу лечения отравлений отдельными химическими элементами, а также профессиональных заболеваний. При введении комплексонов в организм образуются устойчивые комплексные соединения, которые связывают токсичные элементы, делают их безвредными и выводят из организма. Таким обра-

зом, в настоящее время усилиями специалистов в области координационной химии закладываются совершенно новые основы биохимического действия химических элементов в организме человека.

Все эти явления, конечно, сказываются и на биохимическом действии подземных фтороносных вод, в частности, они особенно заметны при анализе их флюорозного действия. Приведем некоторые факты.

Прежде всего известно, что между содержанием фтора в подземных водах и степенью распространения флюороза среди населения, использующего эти воды, нет функциональной связи. Наряду с данными, показывающими различную степень взаимосвязи между этими явлениями, имеются материалы, свидетельствующие об ее отсутствии. Так, японские исследователи (Т. Номура и др.) вообще не обнаружили корреляции между содержанием фтора в подземных водах и частотой появления пятнистой эмали и кариса. Аналогичные результаты были получены при специальных медицинских исследованиях в Казахстане. В.Д. Арутюнов обнаружил отсутствие проявления флюороза у людей, использующих воду с содержанием фтора около нескольких миллиграммов на литр. В.А. Книжников установил, что токсическое действие фтора снижается в районах с высоким содержанием в воде кальция.

В то же время, по данным японских, индийских, вьетнамских исследователей, известно, что флюорозные поражения могут развиваться даже при содержании фтора в питьевых водах менее 0,5 мг/л. При этом установлено, что наиболее благоприятным гидрогеохимическим фоном для возникновения флюороза являются подземные воды $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава.

Все указанное свидетельствует, во-первых, о сложности проблемы флюороза, а во-вторых, о том, что его возникновение среди населения не есть функция только содержания фтора в подземных питьевых водах. Подземные воды – это многокомпонентные системы, представляющие неисчерпаемые возможности для самых разнообразных сочетаний фтора с другими компонентами, поэтому в реакциях, протекающих в организме человека, участвуют не только фтор, но и другие компоненты этих вод, с одной стороны, являющиеся конкурентами фтора в биохимических реакциях, а с другой – ингибиторами и катализаторами этих реакций. Действительно, уже давно из экспериментальных медицинских исследований известно, что действие на организм подземных фторсодержащих вод значительно отличается от действия искусственных растворов NaF с аналогичными концентрациями фтора.

На основе изложенного можно утверждать, что на фоне общего возрастания вероятности заболевания населения флюорозом с ростом концентраций фтора в подземных водах проявляются специфические геохимические особенности конкретных питьевых вод, которые могут сдерживать или усиливать токсичное действие фтора на организм человека.

Это утверждение доказывается данными специальных региональных исследований, выполненных нами в пределах типичных районов распространения эндемического флюороза.

Основу водоснабжения в этих районах составляют подземные воды рифейского, силурийского, верхнемелового, сарматского (вернее, сарматских) водоносных горизонтов. В них распространены $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды с повышенным содержанием фтора (до 20 мг/л). Огромные массы вод этих горизонтов выводятся на поверхность для использования в самых разнообразных целях, в том числе для питьевого водоснабжения. Использование таких вод ведет к развитию среди населения флюороза, но при этом функциональной связи между соединениями фтора в используемых подземных водах и степенью поражения флюорозом нет. Высокий процент заболевания флюорозом может отмечаться при относительно небольшом (1,5–2,5 мг/л)

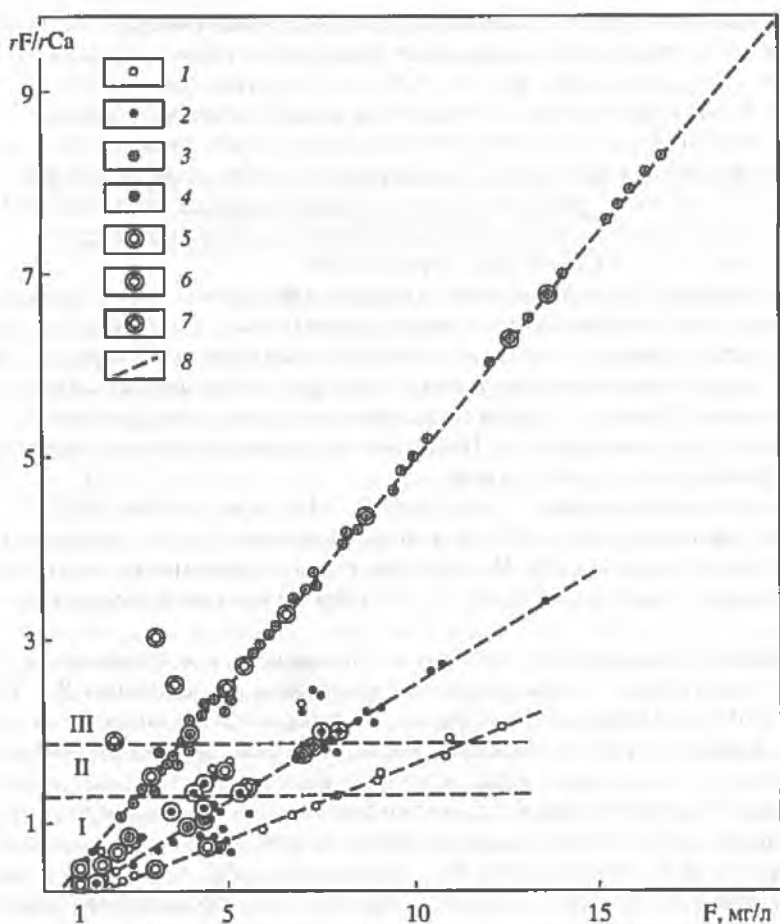


Рис. 11.13. Положение подземных вод в районах распространения эндемического флюороза на диаграмме rF/rCa (для вод с величиной отношения $rF/rCa > 0,25$)

Водоносные горизонты: 1 - N_1s_2 ; 2 - N_1s_1 ; 3 - K_2 ; 4 - R; степень поражения населения флюорозом, %: 5 - < 50 ; 6 - $50-70$; 7 - >70 ; 8 - линии, разграничивающие поля с различной распространенностью флюороза (I - $< 50\%$; II - $50-70\%$; III - $>70\%$)

содержании фтора. В то же время при таком содержании фтора в водах других горизонтов распространение флюороза может быть минимальным.

В результате сопоставления данных о химическом составе вод с данными о распространении флюороза среди населения было установлено, что степень поражения флюорозом, в целом возрастая с ростом концентраций фтора в используемых подземных водах, в значительной степени контролируется величиной rF/rCa (рис. 11.13). Действительно, при величине $rF/rCa < 0,25$ флюороз среди населения практически не обнаруживается (этот диапазон фтор-кальциевых отношений на рисунке не показан). Даже при близких значениях содержания фтора степень флюорозной активности вод может существенно варьировать. Такая активность определяется величиной rF/rCa : чем больше величина этого отношения, тем более активны в отношении флюороза воды. Поэтому в зависимости от условий формирования химического состава фтороносные воды различных водоносных горизонтов в любом интервале концентраций фтора могут разли-

чаться по своей способности вызывать флюороз. В частности, в этом отношении подземные воды основных водоносных горизонтов исследовавшихся регионов составляют следующий ряд: $R > K_2 > N_1s_1 > N_1s_2$ (см. рис. 11.13). Это означает, что при использовании подземных вод с околопредельными концентрациями фтора флюороз гораздо более вероятен при использовании подземных вод из рифейского и мелового горизонтов. Действительно, данные медицинских исследований свидетельствуют, что в районах, где используются воды верхнемелового горизонта, поражаемость населения флюорозом в среднем выше, чем в районах, где используются воды сарматских горизонтов.

Таким образом, для максимального развития флюороза необходимы HCO_3-Na фтороносные воды, характеризующиеся минимальным (< 10 мг/л) содержанием кальция и преобладанием (среди состояний фтора) простого аниона F^- . При увеличении содержания кальция и уменьшении фтор-кальциевого отношения степень проявления флюороза среди населения даже при повышенном ($> 1,5$ мг/л) содержании фтора уменьшается. По-видимому, имеются две основные причины антифлюорозного действия кальция:

1) комплексообразование в системе $Ca^{2+}-F^-$ (или вообще $Me^{n+}-F^-$, так как увеличение концентрации кальция в водах сопровождается увеличением концентраций других элементов). Вследствие этого в биохимических реакциях может участвовать только та часть фтора, которая не связана в комплексные соединения;

2) регулирующее действие кальция на биохимические процессы, происходящие с участием фтора. Специальные биохимические исследования Р.Д. Габовича, Г.Д. Овруцкого, Д. Паризи и Ф. Ариенцо показали, что соединения кальция способствуют выведению фтора из организма, а также регулируют фторообмен в нем. По-видимому, бескальциевые воды – это фон, благоприятный и необходимый для возникновения флюороза. Вообще важное биохимическое значение соотношений между разными элементами, вызывающими ряд других эндемий, и кальцием, известно из работ А.П. Виноградова, В.В. Ковальского, В.Г. Федотьева и др.

Таким образом, конкретные исследования связи проявлений эндемического флюороза с особенностями химического состава подземных вод показали, что возникновение флюороза определяется степенью превышения активности фтора над активностью кальция и, вероятно, других элементов. По-видимому, причина возникновения флюороза заключается в степени физико-химической сбалансированности фтора с другими компонентами подземных вод, прежде всего с кальцием. При малой амплитуде изменений концентрации кальция и других катионогенных элементов в водах (т.е. на однородном фоне) создается кажущийся эффект биохимического действия только одного фтора, и тогда наблюдается корреляционная связь между абсолютным содержанием фтора в водах и степенью пораженности населения флюорозом. При значительной вариации концентрации кальция и сопутствующих элементов этот эффект искажается вплоть до исчезновения корреляционной связи между фтороносностью используемых вод и распространением флюороза.

Из изложенного сделаем следующие выводы:

– возможно управлять качеством подземных вод путем не только инженерно-гидрогеологического создания вод определенного химического состава, но и снижением степени их отрицательного биохимического действия. Здесь имеется в виду не только дефторирование, но и уменьшение степени токсичности подземных вод: а) методами их смешения *in situ* с водами определенного химического состава (из смежных водоносных горизонтов) или б) путем добавки различных элементов – комплексообразователей;

– возможно использование гидрогеохимических методов – в смежных науках и направлениях, таких как биогеохимия, биохимия, медицина. Многие проблемы этих наук могут быть плодотворно решены только на основе комплексных исследований со специалистами в области геохимии подземных вод.

11.3. Региональные гидрогеохимические провинции с повышенным содержанием нормируемых элементов в подземных водах

Подземные воды с регионально повышенными (против ПДК) концентрациями нормируемых элементов достаточно широко и закономерно распространены в земной коре, где образуют особые гидрогеохимические провинции, характеризующиеся следующими особенностями: а) высоким уровнем фоновых концентраций нормируемых элементов, приближающимся или превышающим ПДК; б) высокой частотой встречаемости в подземных водах концентраций элементов, превышающих ПДК; в) значительными временными изменениями концентраций элементов, типичных для данной провинции, в подземных водах.

Формирование таких региональных гидрогеохимических провинций характерно только для тех нормируемых элементов, фоновые концентрации которых в подземных водах близки к их ПДК (F, Fe, Mn, Sr, Se, As, Be). Элементы, ПДК которых намного выше фоновых концентраций (Zn, Cu, Pb, Mo), с точки зрения этой проблемы образуют в подземных водах только локальные аномалии концентраций, обусловленные существованием мощного источника элемента в породах (например, наличие сульфидной минерализации). Подчеркнем, что гидрогеохимические провинции формируются не только за счет повышенных концентраций элементов в породах – в зависимости от химического состава разные геохимические типы подземных вод имеют различную “приемистость” в отношении разных элементов. Поэтому даже при высоких концентрациях элементов в породах подземные воды могут содержать минимальные их концентрации (например, безбериллиевые щелочные воды бериллийсодержащих щелочных пород) и, наоборот, высокие, превышающие ПДК содержания элементов при формировании в породах с кларковыми концентрациями этих элементов. Типичны в этом отношении щелочные HCO_3-Na фтороносные воды, образующиеся в породах с кларковыми содержаниями фтора.

Оптимальные условия формирования гидрогеохимических провинций определяются сочетанием двух основных факторов: а) наличием в гидрогеологических структурах пород, содержащих повышенные концентрации элементов; б) формированием в этих структурах такого химического состава подземных вод, который благоприятен для перехода элементов из пород в водную фазу и их накопления в этой фазе. Первый фактор обусловлен металлогенической зональностью земной коры и свойствами данной металлогенической провинции; второй – геохимической зональностью подземных вод. В гидрогеохимических провинциях обогащенные каким-либо элементом подземные воды могут занимать весь продуктивный гидрогеологический разрез или быть приуроченными только к одному водоносному горизонту. Гидрогеологические и геохимические условия формирования различных гидрогеохимических провинций рассмотрены нами в специальной работе [Крайнов, Закутин, 1994], поэтому здесь излагаются только принципиальные положения.

Гидрогеохимические провинции фтороносных вод. Такие провинции широко распространены на территории России (рис. 11.14). В пределах платформ, краевых прогибов и межгорных впадин провинции фтороносных вод соответствуют

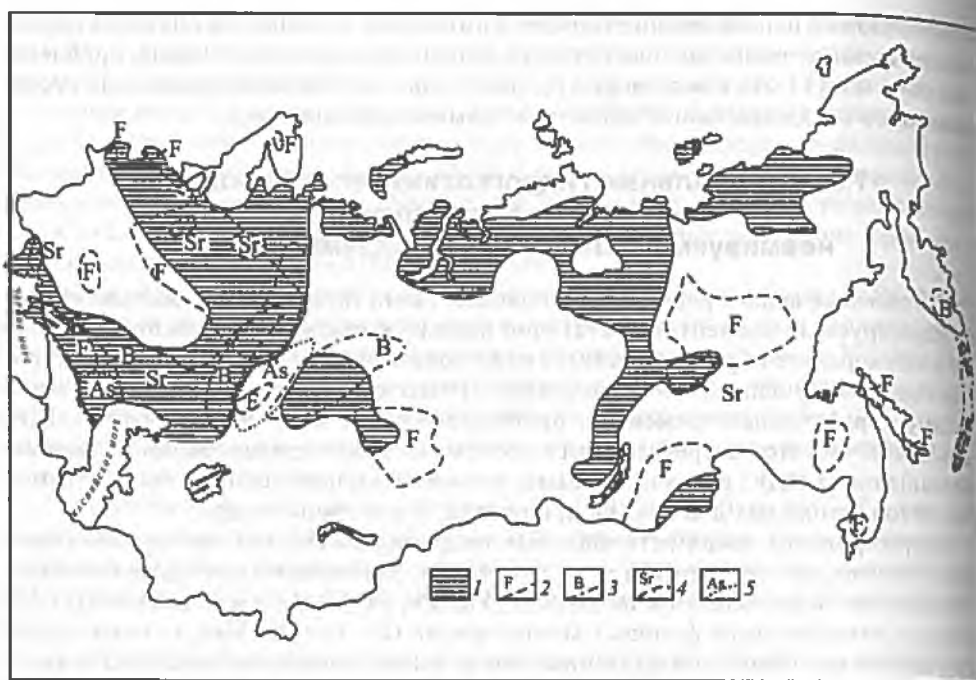


Рис. 11.14. Гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными содержаниями SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , B , Sr , As для части территории бывш. СССР, по [Крайнов, Закутин, 1994]

Гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными (относительно ПДК) концентрациями: 1 - SO_4^{2-} и Cl^- ; 2 - F^- ; 3 - B ; 4 - Sr ; 5 - As

определенным артезианским бассейнам и поэтому называются в соответствии с названиями бассейнов. К ним относятся на Восточно-Европейской платформе: Московская (наиболее распространены фтороносные воды в среднекаменноугольных, но имеются также в нижне- и верхнекаменноугольных отложениях), Балтийско-Польская (кембрийские, силурские), Волго-Камская (каменноугольные, пермские), Предуральская (каменноугольные, пермские), Днепровско-Донецкая (палеогеновые), Молдавская (силурийские, меловые, неогеновые), Причерноморская (меловые-неогеновые), Азово-Кубанская (неогеновые); на Западно-Сибирской платформе: Южно-Западносибирская, объединяющая Тобольский, Иртышский и Среднеобский бассейны (меловые, палеогеновые, неогеновые); на Туранской плите: Сырдарьинская (меловые, палеогеновые, неогеновые), Мангышлакская (неогеновые); на Восточно-Сибирской платформе - Якутская (палеозойские, юрские).

В горно-складчатых областях фтороносными гидрогеохимическими провинциями являются Кольская, Украинская, Южно-Уральская, Центрально-Кавказская, Западно-Тяньшаньская, Тувинская, Забайкальская, Хинганская, Южно-Приморская. В пределах фтороносных гидрогеохимических провинций горно-складчатых областей (особенно в Казахской и Забайкальской) широко распространены наложенные межгорные впадины, являющиеся малыми артезианскими бассейнами и содержащие фтороносные подземные воды. Важно

подчеркнуть, что к фтороносным провинциям относятся многие районы, где распространены многолетнемерзлые породы, внутри которых подмерзлотные воды часто характеризуются $\text{HCO}_3\text{-Na}$ составом и повышенным содержанием фтора. Формирование фтороносных гидрогеохимических провинций обычно сопряжено с эволюцией подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава в воды $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава с высокими значениями отношения Na/Ca . К основным геохимическим причинам такой метаморфизации подземных вод в гидрогеохимических структурах относятся: ионообменные процессы, сульфатредукция, снижение окислительно-восстановительного потенциала вследствие окисления органических веществ пород и вод. Опыт нашего изучения многих фтороносных гидрогеохимических провинций позволяет утверждать, что наиболее яркие их представители образуются при формировании подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава в породах, обогащенных фтором (типичны в этом отношении Молдавская и Азово-Кубанская провинции). В пределах фтороносных гидрогеохимических провинций подземные воды с высокой концентрацией фтора могут формироваться в разных типах месторождений подземных вод, но, чаще всего они приурочены к месторождениям в артезианских бассейнах, в массивах трещинных пород в зонах тектонических нарушений и в зонах развития многолетнемерзлых пород.

Геохимические провинции железосодержащих подземных вод. Отметим две главные особенности химического состава околонейтральных подземных вод, определяющих формирование железосодержащих гидрогеохимических провинций: высокие концентрации органических веществ гумусового ряда, а при их отсутствии или малых концентрациях – низкие (100–250 мВ) положительные значения Eh. Первая ситуация особенно характерна для грунтовых вод гумидной зоны, вторая – для бескислородных напорных вод артезианских бассейнов, вод кор выветривания и трещинно-жильных вод гидрогеологических массивов. В связи с этим в общей схеме горизонтальной геохимической зональности грунтовых вод провинция железосодержащих подземных вод занимает всю гумидную зону (рис. 11.15). При этом гидрогеохимическая провинция железосодержащих грунтовых вод протягивается далеко на юг, включая область украинской части Полесья.

С хозяйственной точки зрения гораздо более значимыми являются железосодержащие напорные воды артезианских бассейнов. Выделение зон распространения таких вод в ограниченные гидрогеохимические провинции в каждой гидрогеологической структуре может быть выполнено по значениям $\text{Eh} < 250$ мВ (при околонейтральной реакции среды). Формирование подземных вод с такими значениями потенциала возможно практически в любом артезианском бассейне. Во многих структурах такие воды формируются уже на глубине нескольких десятков метров. Типичны в этом отношении Московский (железосодержащие воды в каменноугольных отложениях), Припятский (палеогеновые, неогеновые), Днепровско-Донецкий (палеогеновые) и другие бассейны. Аналогичное окислительно-восстановительное состояние подземных вод формируется в корях выветривания и тектонических зонах массивов горно-складчатых областей. Поэтому многие массивы интрузивных, эффузивных, метаморфизованных и метаморфических пород можно отнести к гидрогеохимическим провинциям железосодержащих подземных вод. Типичны в этом отношении Украинский массив (где железосодержащие подземные воды формируются в древних и современных корях выветривания), Донецкая складчатая область (коры выветривания палеозойских мелкодисперсных сланцевых пород и тектонические зоны), Уральская складчатая область (коры выветривания, особенно сульфидизированных пород, и тектонические зоны), многие районы Приморского и Хабаровского краев (палеоген-неогеновые и четвертичные породы малых артезианских бассейнов).

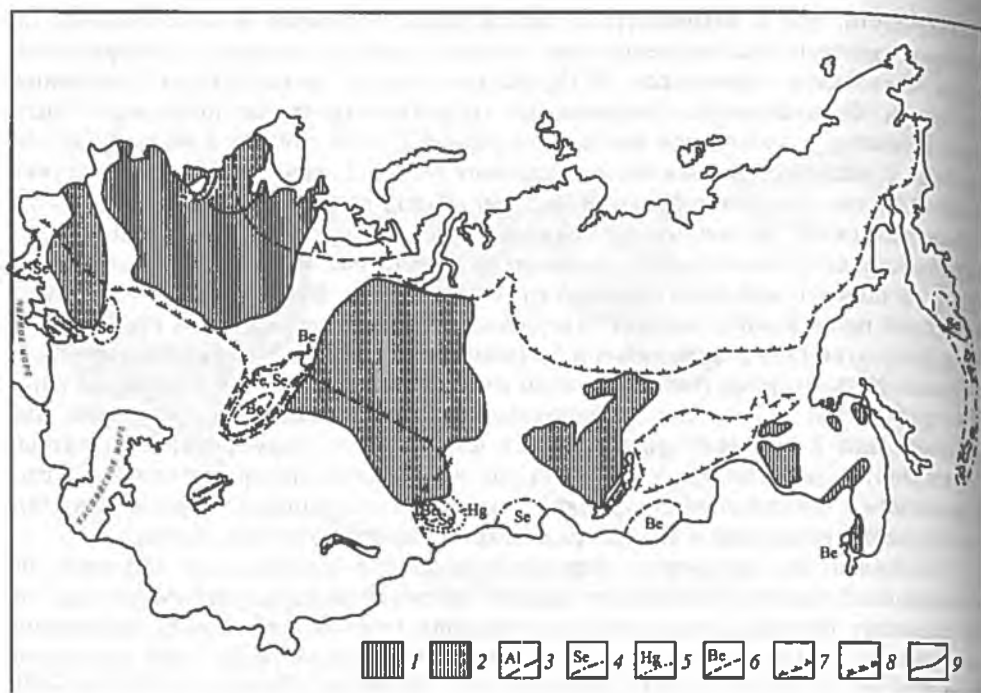


Рис. 11.15. Гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными содержаниями Fe, Mn, Al, Se, Hg, Be для части территории бывш. СССР, по [Крайнов, Закутин, 1994]

Гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными (относительно ПДК) концентрациями: 1 – Fe; 2 – Mn; 3 – Al; 4 – Se; 5 – Hg; 6 – Be; 7 – область подземных вод многолетнемерзлых пород с повышенным содержанием Fe в грунтовых водах; 8 – граница гумидной зоны с повышенным содержанием Fe в грунтовых водах; 9 – зона высокого содержания Fe в грунтовых водах Южного Урала

Степень распространения железосодержащих подземных вод в таких гидрогеохимических провинциях особенно увеличивается при региональной метаморфизации и сульфидизации вмещающих пород, поэтому многие рудные регионы (Большой и особенно Малый Кавказ, Урал, Алтай и др.) являются крупнейшими провинциями железосодержащих вод.

В железосодержащих гидрогеохимических провинциях подземные воды с высокой концентрацией Fe могут быть приурочены к месторождениям в артезианских бассейнах, в массивах трещиноватых пород, в зонах тектонических нарушений, в надморенных и межморенных водно-ледниковых отложениях. Месторождения подземных вод с повышенной концентрацией железа могут формироваться также в областях распространения многолетнемерзлых пород, где подмерзлотные воды из-за низких значений их Eh могут быть железосодержащими. Гораздо реже железосодержащие подземные воды формируются на месторождениях в речных долинах. В этом случае их образование может быть обусловлено перетеканием подземных вод из пород, формировавшихся в восстановительных (для железа) условиях или наличием сульфидов в области питания. Содержание железа в подземных водах всех перечисленных типов месторождений подземных вод составляет $n - n \cdot 10$ мг/л, при обычном содержании ~ 10 мг/л. Такие воды могут иметь разнообразный химический состав, так как главным фактором, контролирующим распределение железа в подземных водах, является не общий химический состав, а значения Eh. Поэтому распределение концентрации железа в любой гидрогеохимической провинции

подчинено не общей геохимической зональности подземных вод, а ее окислительно-восстановительной зональности.

Геохимические провинции марганецсодержащих подземных вод. Результаты изучения распространения марганца в подземных водах многих регионов бывш. СССР позволили установить, что распространение этих провинций во многом тождественно распространению провинций железосодержащих вод (рис. 11.15). В схеме горизонтальной геохимической зональности грунтовых вод они относятся к гумидной зоне, подземные воды которой имеют повышенные концентрации органических веществ гумусового ряда. Содержание марганца в грунтовых водах этой зоны обычно составляет 0,1 мг/л, но может увеличиваться до n мг/л. Так, в грунтовых водах белорусской части Полесья наиболее распространены концентрации 0,1–1,0 мг/л.

В схеме вертикальной геохимической зональности подземных вод артезианских бассейнов и горно-складчатых областей гидрогеохимические провинции марганецсодержащих подземных вод можно оконтурить по значениям $Eh < 300$ мВ (при околонеutralной реакции среды). В связи с этим в региональном плане провинции марганецсодержащих вод соответствуют провинциям железосодержащих вод. Отличаются только границы и площади их распространения. Значения Eh окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ выше, чем Eh окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, поэтому гидрогеохимические провинции марганецсодержащих вод должны быть обширнее, чем провинции железосодержащих вод. Результаты нашего изучения, проведенные в Донецкой складчатой области – классической комплексной провинции марганец- и железосодержащих вод, подтверждают это положение. В то же время марганец является элементом с резко ограниченным диапазоном водной миграции в щелочных средах, поэтому формирование щелочных вод с высокой концентрацией $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ исключает образование марганцевых гидрогеохимических провинций даже в случае их формирования в обогащенных марганцем породах в зонах соответствующих металоогенических провинций.

Гидрогеохимические провинции стронцийсодержащих подземных вод. Такие провинции оконтуриваются по площади распространения HCO_3^- -Ca и SO_4 -Ca вод с повышенными минерализацией и жесткостью. Поэтому гидрогеохимические провинции стронцийсодержащих грунтовых вод тяготеют к аридной зоне, а напорных – к артезианским бассейнам, в строении которых участвуют гипсоносные породы (рис. 11.1). Типичными примерами таких гидрогеохимических провинций являются Казахстанская, где в грунтовых водах с минерализацией несколько граммов на литр содержание стронция увеличено до 10 мг/л; Молдавская, где в SO_4 -Ca и HCO_3^- - SO_4 -Ca напорных водах гипсоносного тортон-сарматского водоносного горизонта содержание стронция повышены до 25 мг/л при общей минерализации этих вод 2–3 г/л; Московская, где HCO_3^- - SO_4 -Ca и SO_4 -Ca водах гипсоносного верхнефаменского горизонта содержание стронция достигает 20 мг/л. Повышенное (5–15 мг/л) содержание стронция известно также в подземных водах пермских гипсоносных пород Восточно-Европейской платформы и Предуральяского прогиба. Как правило, гидрогеохимические провинции стронцийсодержащих подземных напорных вод – это крупные региональные структуры, общим для которых является формирование гипсоносных пород в условиях бассейнов повышенной солености. В стронцийсодержащих гидрогеохимических провинциях подземные воды с высокой концентрацией стронция приурочены к месторождениям в артезианских бассейнах, а также к месторождениям, при эксплуатации которых используют грунтовые воды, подвергающиеся испарительному концентрированию.

Гидрогеохимические провинции бериллийсодержащих подземных вод. Эти провинции тяготеют к бериллийсодержащим металлогеническим зонам. В таких провинциях концентрация бериллия увеличивается до $n - n \cdot 100$ мкг/л. Важное свойство всех этих провинций – дискретное распределение бериллия в подземных водах. В них отсутствует сплошное распространение повышенной концентрации бериллия, наблюдается лишь ее локальное увеличение в определенных гидрогеохимических ситуациях, главными из которых являются: а) формирование грунтовых вод в пределах бериллийсодержащих интрузивных, эффузивных и метаморфических пород (содержание бериллия в подземных водах в данном случае составляют $0, n - n$ мкг/л); б) формирование подземных вод в зонах бериллийсодержащей рудной минерализации, особенно с сульфидами и флюоритом (в таких ситуациях концентрация бериллия увеличивается до $n - n \cdot 100$ мкг/л). В последнем случае повышение концентрации бериллия в подземных водах максимально и коррелирует с увеличением концентрации фтора и снижением pH (подробнее см. главу 14, раздел 14.1.1). Все высокие концентрации бериллия в пределах рассматриваемых гидрогеохимических провинций приурочены к самым верхним горизонтам грунтовых вод. При увеличении глубины их формирования концентрации бериллия быстро снижаются вследствие увеличения pH подземных вод и сорбционного осаждения бериллия на гидроксидах и глинистых образованиях кор выветривания. По результатам наших исследований, воды кор выветривания на глубине нескольких десятков метров даже в пределах зоны бериллиевой минерализации содержат уже минимальные концентрации бериллия.

Трещинно-жильные подземные напорные воды бериллиевых гидрогеохимических провинций обычно содержат минимальное ($0, n$ мкг/л) количество бериллия. Исключением являются трещинно-жильные воды с повышенной концентрацией CO_2 . В таких водах можно обнаружить $n - n \cdot 10$ мкг/л Be. В большинстве же случаев увеличение концентрации бериллия в напорных трещинно-жильных водах при эксплуатационном водоотборе является следствием перетекания грунтовых вод из зон бериллиевой минерализации. Бериллий является элементом с резко ограниченной способностью к водной миграции в щелочных средах, поэтому щелочные воды ($pH > 7,5$) практически исключают формирование бериллиевых гидрогеохимических провинций даже в соответствующих металлогенических зонах. В бериллиевых гидрогеохимических провинциях подземные воды с повышенной концентрацией Be приурочены преимущественно к месторождениям подземных вод в массивах трещиноватых пород и зонах тектонических нарушений. Бериллийсодержащие подземные воды этих месторождений имеют HCO_3-Ca , $HCO_3-Ca-Na$, SO_4-Ca , $SO_4-Ca-Na$ состав часто с повышенной концентрацией фтора и пониженными значениями pH.

Гидрогеохимические провинции селенсодержащих подземных вод. Такие провинции чаще совпадают с селеновыми металлогеническими провинциями, породы которых обогащены селеном. В пределах таких провинций содержание селена, превышающее ПДК, может быть обнаружено в подземных водах любого водоносного горизонта и определяется значениями Eh. Максимальные концентрации селена, обнаруженные в маломинерализованных водах таких провинций, достигают $n - n \cdot 10$ мкг/л. В будущем селен, подобно фтору и железу, может оказаться одним из основных элементов, осложняющих водоснабжение во многих регионах бывш. СССР. Примеры регионального распределения селена в подземных водах приведены в работе [Крайнов, 1983]. Кроме того, в последние годы нами также выявлены провинции мышьяксодержащих вод. Типична в этом отношении Восточно-Предкавказская провинция, маломинерализованные артезианские воды которой в водоносных горизонтах, используемых для

Таблица 11.5

Главные компоненты химического состава подземных вод, осложняющие их использование в различных регионах европейской части России

Артезианский бассейн (регион)	Водоносные горизонты и комплексы	Компоненты
Балтийско-Польский (Северо-Западные районы европейской части России)	Четвертичный	Органические вещества, Fe, Mn, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2S , F (жесткость)
	Палеогеновый	Органические вещества, Fe, Mn
	Верхнемеловой	Cl^- , SO_4^{2-} , F^- (минерализация)
	Юрский	Cl^- , F^- (минерализация)
	Пермский	SO_4^{2-} , H_2S , Sr, Fe, F (жесткость)
	Каменноугольно-фаменский	Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S , Sr (минерализация и жесткость)
	Бурегско-саргаевский	SO_4^{2-} , H_2S , Sr, Fe (минерализация и жесткость)
	Швентойско-гартуский	SO_4^{2-} , Cl^- , Sr, Fe
	Пярнуский	Cl^- , Fe (минерализация и жесткость)
	Силурийский	Cl^- , SO_4^{2-} , Sr, F, Fe, Zn, NO_3^- , NO_2^- (минерализация и жесткость)
Среднерусский (Московская, Калининская, Ярославская, Владимирская, Рязанская, Тульская, Калужская, Смоленская области)	Ордовикский	Cl^- , SO_4^{2-} , Sr, F, Fe, Zn (минерализация)
	Кембрий-ордовикский	Cl^- , SO_4^{2-} , Sr, Fe (минерализация)
	Четвертичный	Органические вещества, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Fe, Mn (минерализация и жесткость)
	Верхнемеловой	Органические вещества
	Нижнемеловой	Органические вещества, Cl^- , SO_4^{2-} (жесткость)
	Юрский	SO_4^{2-} , H_2S , Fe, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ (жесткость)
	Нижнетриасовый	SO_4^{2-} , Cl, Sr, F^- (минерализация и жесткость)
	Верхнепермский	То же
	Нижнепермский	"
	Верхнекаменноугольный верхнегжельский	SO_4^{2-} , Cl^- , Fe, F (минерализация и жесткость)
нижнегжельский	То же	
Среднекаменноугольный мячковоподольский	"	
каширский	"	
Нижнекаменноугольный протвинский	SO_4^{2-} , Cl^- , Fe, Sr, F (минерализация и жесткость)	
серпуховско-окский	То же и H_2	
яснополянский	"	
упинский	"	

Таблица 11.5 (окончание)

Артезианский бассейн (регион)	Водоносные горизонты и комплексы	Компоненты
Тиманский	Четвертично-неогеновый	SO_4^{2-} , Cl^- (минерализация и жесткость)
	Пермский	Cl^- , SO_4^{2-} , $Fe_{общ}$, NH_4^+ , H_2S , Ba , V , Sr (минерализация и жесткость)
	Каменноугольный	Cl^- , SO_4^{2-} , $Fe_{общ}$, NH_4^+ , Ba , H_2S (минерализация и жесткость)
	Девонский	Cl^- , SO_4^{2-} , $Fe_{общ}$, NH_4^+ , Ba , H_2S , Sr (минерализация и жесткость)
	Протерозойский	Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ba , Fe (минерализация и жесткость)
Печорский	Четвертичный и келловейско-батский	Органические вещества, $Fe_{общ}$, NH_4^+
Предуральский	Четвертично-неогеновый	То же
	Верхнемеловой	"
	Триасовый и пермский	SO_4^{2-} , Cl^- , $Fe_{общ}$, NH_4^+ , B , Sr (минерализация и жесткость)
	Девонский, каменноугольный и силурийский	Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2S , Sr (минерализация и жесткость)
Восточно-Русский (Предуралье, Поволжье)	Четвертичный и четвертично-неогеновый	Органические вещества, SO_4^{2-} , $Fe_{общ}$, NH_4^+ , NO_3^- (минерализация и жесткость)
	Четвертично-неогеновый и меловой	SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , Fe (минерализация и жесткость)
	Палеоген-меловой, меловой	SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , $Fe_{общ}$ (минерализация и жесткость)
	Юрский, триасовый	SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , Fe (минерализация и жесткость)
	Пермский	SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , $Fe_{общ}$, B , F (минерализация и жесткость)
	Каменноугольный	SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , $Fe_{общ}$, B , F (минерализация и жесткость)
Каспийский (Астраханская область, Калмыкия)	Четвертичный аллювиальный	SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , I , Ba , Mn , Fe (минерализация и жесткость)
	Четвертичный, морской и эоловый	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- (минерализация и жесткость)
	Плиоценовый	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , As , B (минерализация и жесткость)
Азово-Кубанский (Краснодарский край)	Четвертичный и неогеновый	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , $Fe_{общ}$, Sr , NO_3^- , NO_2^- , F (минерализация и жесткость)
Восточно-Предкавказский	Четвертичный и неогеновый	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Sr , NO_3^- , NO_2^- , Fe , As (минерализация и жесткость)

хозяйственно-питьевого водоснабжения (апшеронский, древнекаспийский), содержат 0,1–1,0 мг/л мышьяка [Курбанов, 2000].

На основе изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Образование гидрогеохимических провинций подземных вод с высокими концентрациями нормируемых элементов – это в значительной части следствие формирования подземных вод с определенным химическим составом, благоприятным для водной миграции этих элементов. Но поскольку распространение подземных вод с различным химическим составом в земной коре закономерно (оно определяется гидрогеохимической зональностью), то и распространение гидрогеохимических провинций с повышенными концентрациями нормируемых элементов зонально и, главное, оно прогнозируемо. Существование таких гидрогеохимических провинций в любом регионе может быть установлено не только на основе эмпирических материалов, но и предсказано исходя из гидрогеохимической зональности отдельных структур, горизонтов и знания геохимии элементов в подземных водах

2. Многие гидрогеохимические провинции являются комплексными. Это означает, что в их подземных водах присутствуют высокие концентрации не одного, а сразу нескольких элементов. К комплексным и объединенным относятся провинции железо- и марганецсодержащих подземных вод. Очень часто бериллиевые провинции совпадают с фтороносными (реже встречается обратное сочетание). В ряде регионов (Средней Азии, Молдавии и др.) фтороносные провинции одновременно являются и селеновыми, хотя повышенные концентрации фтора и селена в них приурочены к разным водоносным горизонтам и комплексам и территориально разобщены. Наоборот, фтороносные и стронциевые провинции, как правило, разделены, так как увеличение концентрации фтора происходит в щелочных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водах, геохимически “запрещенных” для накопления стронция.

К изложенному добавим важное положение, определяющее геохимический облик подземных вод в гидрогеологических структурах и сформированных в них гидрогеохимических провинций: в каждом артезианском бассейне существует закономерное распространение повышенных концентраций нормируемых элементов в различных водоносных горизонтах. Подземные воды каждого водоносного горизонта обладают определенными геохимическими ассоциациями повышенных концентраций нормируемых компонентов, которые осложняют водоснабжение в этом артезианском бассейне (табл. 11.5).

11.4. Влияние локальных факторов эксплуатации месторождений подземных вод на изменение в них концентраций нормируемых элементов. Ошибочные прогнозные решения при оценке качества подземных вод (на примере формирования фтороносных вод)

При генетическом анализе формирования повышенных концентраций нормируемых химических элементов в подземных водах необходимо различать региональные и локальные факторы их происхождения. При этом локальные факторы, инициируемые эксплуатацией месторождений подземных вод, имеют не меньшее (по сравнению с региональными) влияние на качество подземных вод. Покажем это на примере группы месторождений подземных вод, нерациональная эксплуатация которых привела к формированию обширной техногенной фтороносной гидрогеохимической провинции с весьма неблагоприятными эко-

Таблица 11.6

Изменение химического состава подземных вод группы
эксплуатируемых месторождений нижнесарматского горизонта, мг/л

Компоненты и показатели	Подземные воды различных месторож- дений до начала интенсивного водоотбора				
	1	2	3	1	2
Na + K	108	297	341	406	454
Ca	20	50	28	4	4
Mg	30	37	50	2	1
HCO ₃ + CO ₃	376	720	687	837	826
SO ₄ + HS	82	280	394	140	292
Cl	11	31	32	36	35
F	0,5	0,5	0,5	4,3	4,8
pH	7,4	7,6	7,6	7,95	8,25
Минерализация	630	1420	1540	1464	1673
(Na+K)/Ca	5,4	5,9	12,1	101,5	113,5

логическими последствиями. При анализе формирования региональных гидрогеохимических провинций мы говорили о том, что происхождение фтороносных гидрогеохимических провинций сопряжено с эволюцией подземных вод HCO₃-Ca состава в HCO₃-Na (так называемый содовый) геохимический тип подземных вод, которая происходит при движении вод от области питания в погруженные части гидрогеологических структур. Основные причины такой метаморфизации: ионообменные процессы, сульфатредукция, снижение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, например, вследствие окисления органических веществ пород (в результате чего происходит увеличение pH подземных вод и выведение из них CaCO₃). Формирование HCO₃-Na подземных вод в свою очередь приводит к образованию фтороносных гидрогеохимических провинций, т.е. гидрогеологических зон, подземные воды которых имеют концентрацию фтора > 1,5 мг/л.

Но сам по себе такой региональный гидрогеохимический фактор далеко не всегда обеспечивает формирование повышенной (против ПДК) концентрации фтора в подземных водах. Имеется достаточно много месторождений подземных вод в самых опасных фтороносных гидрогеохимических провинциях, которые даже при HCO₃-Na составе подземных вод (особенно при их минерализации < 0,5 г/л) содержат кондиционные концентрации фтора.

Региональный гидрогеохимический фактор обеспечивает только определенную (часто достаточно высокую) вероятность формирования повышенной концентрации фтора в подземных водах, но далеко не всегда реализует ее. Эта реализация достигается уже теми *локальными гидродинамическими факторами* формирования эксплуатационных ресурсов подземных вод, которые создаются на конкретных месторождениях в ходе их эксплуатации. Поясним этот вывод на примере типичных месторождений подземных вод, высокая фтороносность которых техногенно создана при их интенсивной эксплуатации. В основу приводимых далее материалов о влиянии локального гидродинамического фактора

Подземные воды в ходе интенсивного водоотбора, годы эксплуатации

3	4	5	6	7	8
466	443	434	420	541	633
4	4	2	2	2	2
2	2	3	1	1	1
919	969	912	925	990	1000
153	65	98	20	285	330
33	32	33	35	54	62
6,7	7,9	8,5	9,5	10,1	13,0
8,25	8,48	8,88	8,81	8,8	9,10
1610	1550	1550	1425	1890	2041
116,5	110,7	217	210	270,5	316,5

на фтороносность положены результаты наших (С.Р. Крайнов и др.) многолетних режимных наблюдений за теми изменениями качества подземных вод, которые сформировались в результате интенсивной эксплуатации их месторождений.

Суть этих явлений заключается в следующем: после некоторого периода эксплуатации месторождений подземных вод со стабильными кондиционными ($< 1,5$ мг/л) содержаниями фтора началась достаточно сильное и быстрое увеличение его концентрации, которое достигало 10 мг/л и более), что вывело месторождения из разряда кондиционных и сделало их непригодными для использования (табл. 11.6). Отсюда следуют важные для экологии последствия и важные для прикладной гидрогеологии выводы:

Экологические последствия заключаются в том, что эксплуатация месторождений подземных вод при увеличении в них концентрации фтора закономерно приводит к формированию новых, уже техногенных фтороносных провинций, характеризующихся нарастанием в них эндемических заболеваний, особенно флюорозом. Нам известны ситуации, когда заболеваемость населения флюорозом в районах эксплуатации таких месторождений фтороносных подземных вод увеличивалась до 60–80% от общего числа населения [Крайнов и др., 1976].

Прикладной гидрогеологический вывод заключается в том, что те прогнозные решения, которые прилагались к рассматриваемым месторождениям подземных вод, оказались недостоверными, а используемые прогнозные модели — неадекватными тем реальным геохимическим процессам, которые были вызваны эксплуатацией месторождений подземных вод. В соответствии с принятым в России законодательством ресурсы и качество подземных вод проходят утверждения в государственной и соответствующих территориальных комиссиях по запасам (ГКЗ и ТКЗ). Все эти утверждения должны сопровождаться соответствующими прогнозными решениями, в которых должны быть доказаны: а) кондиционность (т.е. соответствие государственному стандарту на питьевую воду) химического состава подземных вод по всем нормируемым показателям; б) вероятное пос-

тоянство кондиционного (т.е. в пределах необходимых норм) качества подземных вод при рекомендуемых режимах водоотбора. Сделанные при разведке рассматриваемых месторождений оптимистичные прогнозы в отношении качества их подземных вод не оправдались – возникшие в результате эксплуатации этих месторождений минерализации подземных вод и концентрации в них фтора оказались намного выше запрогнозированных.

Пример общей гидрогеологической ситуации на месторождениях подземных вод. Эти месторождения приурочены к фтороносной геохимической провинции юга бывш. СССР. Породы этой провинции имеют повышенную (против кларковой) концентрацию фтора.

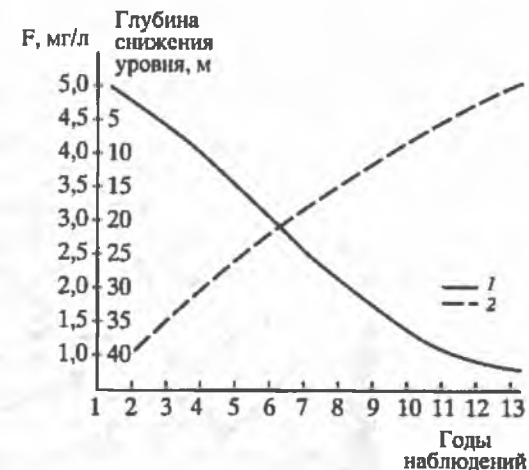
Все месторождения расположены в артезианском бассейне, продуктивные водоносные горизонты которого приурочены к нижнесарматским и верхнемеловым отложениям, содержащим до 1000 мг/кг фтора и более. Эти месторождения обеспечивают водоснабжение системы городов с населением от 10 до 100 тыс. человек. Основным продуктивным водоносным горизонтом на этих месторождениях является нижнесарматский (N_{1s_1}) горизонт, воды которого до начала интенсивной эксплуатации месторождений имели $HCO_3-Na-Ca$ и HCO_3-Na состав с содержанием фтора 0,5–1,5 мг/л. На некоторых месторождениях использовался и верхнемеловой (K_2) горизонт со слегка повышенной (1,5–2,3 мг/л) концентрацией фтора. Ресурсы подземных вод верхнемелового водоносного горизонта рассматривались в качестве дополнительных к ресурсам основного нижнесарматского горизонта и при смешении с его водами не изменяли общей кондиционности. Эксплуатационные ресурсы подземных вод этих месторождений были утверждены ГКЗ и ТКЗ при кондиционности в отношении фтора < 1,5 мг/л (для данного климатического региона).

Общая гидродинамическая ситуация в артезианском бассейне имеет следующие особенности. В естественных условиях напорные уровни подземных вод убывали по мере увеличения глубины залегания водоносного горизонта, т.е. соотношения между напорами выглядели следующим образом: $N_{1s_1} > K_2$. Региональные водоупоры между основными водоносными горизонтами в данном артезианском бассейне отсутствуют, поэтому все водоносные горизонты имеют между собой гидродинамическую связь и хорошие условия для вертикального водообмена, который особенно активизируется в районах интенсивного эксплуатационного водоотбора. За период режимных наблюдений годовой водоотбор на месторождениях, снабжающих население крупных городов, увеличился в 10–20 раз. В целом по структуре существующий водоотбор превышает установленную величину запасов. В результате произошло определенное “осушение” нижнесарматского водоносного горизонта и на ряде месторождений сформировались обратные соотношения между уровнями подземных вод в нижнесарматском и верхнемеловом водоносных горизонтах.

Через несколько лет после ввода месторождений в эксплуатацию концентрация фтора в отбираемых водах увеличилась в несколько раз и на многих месторождениях достигла 5–6 мг/л. Увеличение концентраций фтора в подземных водах эксплуатируемых месторождений соответствовало снижению уровней в продуктивных водоносных горизонтах (рис. 11.6).

Вероятны несколько причин такого увеличения концентрации фтора: первая причина имеет собственно гидрогеологический смысл и связана с перетеканиями более фтороносных вод из нижележащих водоносных горизонтов в новой гидрогеологической ситуации, определяемой изменениями соотношений напорных уровней между продуктивными водоносными горизонтами (особенно

Рис. 11.16. Изменения концентрации фтора в подземных водах при снижении уровней в нижнесарматском водоносном горизонте
1 – глубина снижения уровня; 2 – изменение содержания фтора



при поступлении в нижнесарматский горизонт более фтороносных вод из верхнемелового горизонта). Количественный анализ формирования химического состава фтороносных вод в таких ситуациях показал, что перетекание подземных вод из нижележащего верхнемелового горизонта вполне возможно, но происходящие при этом процессы смешения не могут обеспечить той максимальной концентрации фтора, которая формируется в воде нижнесарматского водоносного горизонта; при смешивании вод концентрация должна быть гораздо меньше.

Более значимой оказалась другая причина – активизация геохимических взаимодействий в системе породы–подземная вода, происходящая при снижении уровней подземных вод в водоносном горизонте: снижение уровней подземных вод в водоносном горизонте, т.е. его осушение приводит к увеличению соотношений между взаимодействующими массами фтороносных пород и подземных вод (т.е. к увеличению Т : Ж-отношений). Чем меньше оказывается воды в водоносном горизонте, т.е. чем больше Т : Ж-отношения, тем с большим количеством породы вынуждена взаимодействовать вода и тем большие массы компонентов породы перейдут в подземную воду. Это положение мы приняли за основу термодинамического моделирования геохимических взаимодействий реальных подземных вод с фтороносными породами. Рассматривалось влияние Т : Ж-отношений на результаты геохимических взаимодействий в системе фторсодержащая порода–конкретная подземная вода при различных граничных условиях. Результаты моделирования приведены на рис. 11.17 и 11.18.

По результатам термодинамического моделирования рассмотрим, что произошло в гидрогеологической реальности. Подземные воды всех водоносных горизонтов исследуемого артезианского бассей-

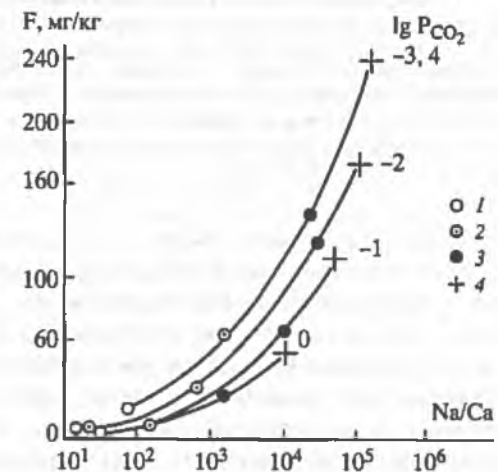


Рис. 11.17. Изменение равновесных содержаний фтора в водной фазе системы порода–вода при увеличении в ней Na/Ca отношения в зависимости от заданных Т:Ж-отношений и P_{CO_2} в системе. Используются реальные содержания фтора в породах.

Заданные Т:Ж-отношения: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10; 4 – 20; у линий указаны значения заданного парциального давления $lg P_{CO_2}$

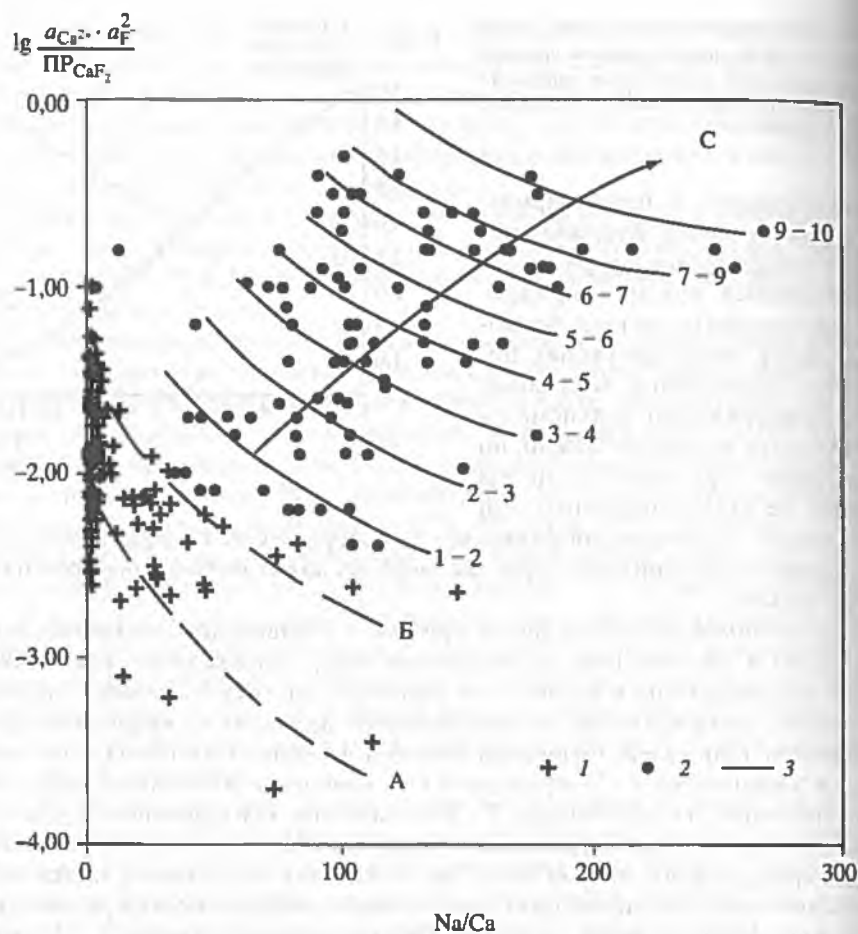


Рис. 11.18. Расчетная иллюстрация приближения к степени насыщения по CaF_2 реальных подземных вод горизонта N_1s_1 при увеличении в них Na/Ca отношений, что вызвано падением уровней вод в этом горизонте (по результатам наших режимных наблюдений). Расчет выполнен А.А. Богомоловой по программе MIF для 25°C

1 - фигуративные точки подземных вод в естественном (до понижения уровней) состоянии; 2 - изменение положения фигуративных точек подземных вод в ходе понижения уровней подземных вод при увеличении Na/Ca отношений в режимных пробах реальных подземных вод; 3 - изоconцентраты фтора (цифры у линий показывают изменение реального содержания фтора при движении гидрогеохимической системы к состоянию химического равновесия). А, Б - изменение степени насыщения подземных вод в первом и втором водоносных подгоризонтах N_1s_1 в естественном (до интенсивного водоотбора) состоянии; С - направление движения фигуративных точек подземных вод к их насыщению по CaF_2 при увеличении в них Na/Ca отношений в ходе падения уровней подземных вод

на, имея относительно высокие Na/Ca отношения, ранее характеризовались значительным недосыщением по CaF_2 , т.е. гидрогеохимические системы всех водоносных горизонтов были неравновесны по отношению к соединениям фтора пород (рис. 11.18). Но в условиях минимальных $T:Ж$ -отношений, характерных для естественных условий формирования подземных вод, приближение к равновесию в этих системах через увеличение концентрации фтора не смогло реализоваться. Поэтому активные в гидродинамическом отношении воды нижнесарматского горизонта имели минимальное (кондиционное) содержание фтора при натриевом составе.

Падение уровней подземных вод в водоносных горизонтах через увеличение $T : Ж$ -отношений способствовало росту значений Na/Ca отношения в подземных водах (рис. 11.18) и соответственно еще большему увеличению неравновесности их гидрогеохимических систем. В этой новой ситуации при возросших $T : Ж$ -отношениях, которые обеспечивали более активное взаимодействие подземных вод с породами, гидрогеохимические системы получили возможность активнее приближаться к состоянию химического равновесия и ликвидировать свою неравновесность путем перевода дополнительной массы фтора из пород в воду. При этом чем большие величины Na/Ca отношения формировались в подземных водах, тем быстрее ликвидировался дефицит насыщения фтором в гидрогеохимических системах.

В итоге воды нижнесарматского водоносного горизонта, которые на большей территории региона были кондиционными по фтору, приобрели его повышенную концентрацию, а в подземных водах верхнемелового горизонта, имевших первично более высокие Na/Ca отношения, его содержание увеличивалось еще больше. Процесс ликвидации неравновесности в реальных гидрогеохимических системах и увеличения концентрации фтора в их подземных водах происходил достаточно быстро – для повышения концентрации фтора до 5–6 мг/л потребовалось около 5 лет. При этом рисунок 11.18 иллюстрирует, что содержание фтора, достигнутое через несколько лет в результате интенсификации отбора подземных вод, не является предельным. Этот рисунок показывает, что при сформированном Na/Ca отношении равновесные (т.е. предельные) концентрации фтора могут составлять больше 10 мг/л и при дальнейшем падении уровней подземных вод могут быть достигнуты.

Процесс увеличения концентрации фтора в подземных водах с ростом $T : Ж$ -отношений в гидрогеохимических системах может сдерживаться только увеличением P_{CO_2} в этих системах, поскольку увеличивая содержание кальция в подземных водах, оно сдерживает нарастание Na/Ca отношений в подземных водах и препятствует росту их неравновесности с породами (рис. 11.17).

Помимо этого положения, рис. 11.18 демонстрирует, что, во-первых, реальные гидрогеохимические системы могут относительно быстро становиться равновесными и, во-вторых, равновесные состояния гидрогеохимических систем могут быть достаточно широко распространены даже в верхних водоносных горизонтах и, что не менее важно, они создаются техногенным вмешательством в естественные процессы формирования химического состава подземных вод.

Таким образом, сложилась цепь неблагоприятных явлений и их последствий, которые привели к увеличению содержания фтора в подземных водах эксплуатируемых месторождений: снижение уровней подземных вод в водоносных горизонтах, приведшее к увеличению $T : Ж$ -отношений в их гидрогеохимических системах, → увеличение значений Na/Ca отношения в подземных водах, приведшее к росту степени неравновесности гидрогеохимических систем по отношению к соединениям фтора в породах, → ликвидация этой неравновесности в условиях увеличивающихся $T : Ж$ -отношений в гидрогеохимических системах путем перевода из пород в воду дополнительной массы фтора.

При ранее выполненных прогнозах изменения качества подземных вод были использованы обычные транспортные модели, не учитывающие эти геохимические взаимодействия, что привело к недостоверности прогнозных решений.

Эти ошибки и дальнейшие инженерно-гидрогеологические мероприятия привели к переводу фтора из того стабильного состояния, в котором он находился в породах, в растворенное подвижное состояние, что активно отрицательно

воздействовало на общее экологическое состояние среды и степень ее заражения фтором. Указанное и привело к росту заболеваемости населения флюорозом, а также к формированию соответствующих эндемий в живой и растительной среде. Таким образом, некачественные прогнозы и последовавшие за ними гидрогеологические и гидрогеохимические явления привели к активизации отрицательного действия фтора на экологическую обстановку и сформировали техногенную фтороносную экологическую и эндемическую провинцию, которая характеризуется увеличением токсичности среды по фтору и возникновением соответствующих заболеваний.

Из изложенного следует, что снижение уровней подземных вод и даже частичное осушение водоносного горизонта являются основательным поводом (фактором), ухудшающим качество подземных вод. Фтор здесь взят лишь в качестве примера – такие же явления снижения уровней подземных вод и увеличения степени натриевости подземных вод приводят к увеличению концентраций бора, мышьяка и других анионогенных элементов с высокой растворимостью их натриевых соединений.

В более общем виде можно сделать следующий вывод: в особо трудных и сложных в гидрогеохимическом отношении ситуациях, когда приходится иметь дело с такими нормируемыми неконсервативными компонентами, при разведке месторождений подземных вод всю гидрогеологическую ситуацию необходимо отражать в двух основных генетических моделях: а) в гидродинамической, обобщающей количественные соотношения и взаимодействия составляющих ресурсы подземных вод данного месторождения; б) в геохимической, описывающей последовательные процессы формирования химического состава подземных вод, а также их конечные результаты, влияющие на качество этих вод при проектируемых режимах водоотбора.

11.5. Химический состав подземных вод и геохимическая экология

В настоящее время на стыке геохимии, гидрогеологии и биологии сформировалось 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 широко он используется в последние десятилетия, особенно в связи с активным влиянием антропогенных факторов на биосферные процессы.

Важнейший геохимико-экологический фактор – 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. 11.7). 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 на заболеваемость населения.

Высокая концентрация фтора в питьевых водах, как уже говорилось, приводит к заболеванию флюорозом, а низкая концентрация – кариесом. Высокая концентрация нитратов способствуют заболеванию детей болезнью крови – метгемоглобинемией, а производные нитратов в организме (нитрозоамины) имеют

Таблица 11.7

Разделение химических элементов по степени их токсичности в подземных водах

Нетоксичные или слаботоксичные элементы	Токсичные, малораспространенные в подземных водах		Токсичные, широко распространенные в подземных водах	
	элементы	класс опасности*	элементы	класс опасности
Cs	Li	2		
Rb	Be	1	Cu	3
K	Cd	2	Zn	3
Mg	Ba	2	Sr	2
Ca	Hg	1	B	2
Al	Ra	1	Ti	3
Ga	Tl	1	Pb	2
C	P	1	N	2
Ge	Nb	2	As	2
Zr	Bi	2	Cr (VI)	2
Sn	Cr(III)	2	Se	2
O	W	2	Mo	2
S	Br	2		
Cl	Co	2		
	Ni	3		

* Классы опасности: 1 – чрезвычайно опасные; 2 – высокоопасные; 3 – опасные.

канцерогенные свойства. Высокие концентрации мышьяка, ртути и селена приводят к различным заболеваниям и отравлениям. Бериллий, кадмий, цинк, свинец в высоких концентрациях канцерогенны. В то же время недостаток йода в питьевых водах вызывает эндемический зоб, а оптимальная концентрация селена способствует увеличению остроты зрения. Недостаток лития способствует возникновению психических заболеваний, недостаток цинка – болезни бери-бери, широко распространенной в Дальневосточном регионе. 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 высоким содержанием 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 для каждого элемента существует оптимальная концентрация, которая способствует нормальной регуляции функций организма, а выше и ниже нее происходит нарушение этих функций с возникновением различных заболеваний. Обоснованию таких оптимальных концентраций для 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, что не совсем правильно с экологических биогеохимических позиций. Будущие ГОСТы должны устанавливать именно оптимальные пределы концентраций

различных химических элементов. Сложности в установлении таких оптимальных концентраций определяются тем, что биохимическое действие каждого элемента зависит от того, в какой геохимической среде находится элемент и какое геохимическое окружение характерно для него.

Например, детальные исследования распространения флюороза среди населения тех регионов, где при хозяйственно-питьевом водоснабжении используются фтороносные воды, показали, что для максимального развития флюороза необходимы HCO_3^- -Na фтороносные воды, характеризующиеся минимальным (< 10 мг/л) содержанием кальция и преобладанием среди состояний фтора простого аниона F^- . При увеличении содержания кальция и уменьшении фтор-кальциевого отношения степень проявления флюороза среди населения даже при повышенном ($> 1,5$ мг/л) содержании фтора уменьшается (см. раздел 11.2.7). Имеются две основные причины антифлюорозного действия кальция:

1) комплексообразование в системе Ca^{2+} -F⁻ (или вообще Me^{n+} - F поскольку увеличение концентрации кальция в водах всегда сопровождается увеличением концентраций других элементов-комплексообразователей); вследствие чего 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 соотношение 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 с оптимальным химическим составом. Так, в США экспериментально установлено, что связывание фтора в комплексные соединения с бором типа BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ снижает риск заболевания флюорозом, поскольку эти соединения в гораздо меньшей степени усваиваются организмом. 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 подчеркнем, 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. Гидрогеохимические исследования в комплексе таких водоохраных мероприятий являются ведущими и определяющими, поскольку основная конечная цель водоохраных мероприятий — сохранение подземных вод с оптимальным химическим составом.

Глава 12

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ И ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

12.1. Общие сведения о минеральных водах

К минеральным (лечебным) водам, по А.М. Овчинникову (1963), относятся природные воды, которые могут оказывать на организм человека лечебное действие, обусловленное повышенными содержаниями полезных, биологически активных компонентов ионно-солевого и газового состава, либо общим ионно-солевым составом воды, а также органическими веществами. Примеры некоторых наиболее известных минеральных вод приводятся в табл. 12.1.

Существует несколько классификаций минеральных вод. Среди них наиболее известны классификации А.М. Овчинникова (1963), В.В. Иванова и Г.А. Невраева (1964). Классификация А.М. Овчинникова построена по принципу формирования минеральных вод в различных геохимических обстановках – окислительной, восстановительной и метаморфической¹. Наиболее разнообразна первая группа, к которой относятся железо- и мышьяксодержащие воды; воды, обогащенные органическим веществом; сульфатные, хлоридные и переходные хлоридно-сульфатные воды. 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 выделили восемь основных бальнеологических групп: 1) лечебные без специфических компонентов и свойств; 2) углекислые; 3) сульфидные (сероводородные); 4) железистые, мышьяковистые и с высоким содержанием Mn , Cu , Al , Zn и др.; 5) бромистые, йодистые; 6) с высоким содержанием органических веществ; 7) радоновые; 8) кремнистые термы.

Минеральные лечебные воды подразделяются на воды для внутреннего (питьевые) и наружного (для ванны) 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 < 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 России 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 10 мг/л (лечебно-столовые воды) и до 30 мг/л (лечебные воды).

¹ Как было показано выше, такое разделение геохимических обстановок достаточно условно.

Таблица 12.1

Различные типы минеральных вод (по А.М. Овчинникову)

Минеральные воды	Формула химического состава	Специфические компоненты
Углекислые воды:		
1) Кисловодский нарзан	$M_{3,9} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{SO}_4 26 \text{Cl} 14}{\text{Ca} 56 \text{Na} 23 \text{Mg} 20}$	CO ₂ 1,9 г/л
2) Эссентуки-17	$M_{11,8} \frac{\text{HCO}_3 61 \text{Cl} 39}{\text{Na} 91}$	CO ₂ 2,3 г/л
Сероводородные воды курорта Сочи-Мацеста	$M_{26} \frac{\text{Cl} 97 \text{HCO}_3 2}{\text{Na} 79 \text{Ca} 14}$	H ₂ S 419 мг/л
Радоновые воды курорта Цхалтубо	$M_{0,8} \frac{\text{SO}_4 39 \text{HCO}_3 34 \text{Cl} 27}{\text{Ca} 56 \text{Mg} 23 \text{Na} 21}$	Rn 13,5 √ 20,3 Бк/л
Железосодержащие воды курорта Марциальные воды, скв. 2	$M_{0,4} \frac{\text{SO}_4 58 \text{HCO}_3 40}{\text{Ca} 35 \text{Mg} 35 \text{Fe} 24}$	Fe 36 мг/л
Мышьяксодержащие воды курорта Зуби	$M_{5,6} \frac{\text{SO}_4 100}{\text{Ca} 30 \text{Fe} 22 \text{Mg} 17}$	H ₃ AsO ₄ 13 мг/л
Йодные воды курорта Нальчик	$M_{18} \frac{\text{Cl} 98}{\text{Na} 98}$	HBO ₂ 146 мг/л Br 44 мг/л I 5 мг/л

Очень часто минеральные лечебные воды являются термальными и содержат несколько биологически активных компонентов, т.е. поликомпонентны. Примером является азотная термальная минеральная вода курорта Ходжа-Обигарм в Гиссарском хребте Тянь-Шаня: минерализация 0,4 + 0,5 г/л; общий химический тип HCO₃-Cl-Na; pH 8,9 + 9,2; T 97 °C; Rn 27-216 Бк; H₂SiO₃ 120-160 мг/л; F 18,7-27,1 мг/л; H₂S_(общ) 5,3 мг/л; HS⁻ 5,2 мг/л; CO₂ 0,05% (пар); O₂ 19,6%; N₂ 79-99% (пар); в воде содержатся Mn, Ni, Ag, Pt, Fe, Al, Ti, Cu, Mo, Cr, Cd, Li, Ga, Ge, Ba, K. Биологическое воздействие минеральных вод обусловлено не только их химическим и газовым составом, но и физико-химическими свойствами.

12.2. Геохимические типы минеральных вод

Ниже приведена характеристика минеральных вод в соответствии с их распространенностью и степенью лечебного использования.

12.2.1. Углекислые воды

В соответствии с современными воззрениями и нормами к углекислым относятся подземные воды, содержащие более 500 мг/л растворенной CO₂. Такие воды широко распространены в структурах альпийской складчатой системы, а также в прилегающих к этим структурам зонах эпиплатформенного орогенеза. В пределах бывш. СССР выделяют следующие главные области распростране-

Таблица 12.2
 Состав спонтанных газов углекислых вод различных регионов, об. % [Бунакова и др., 1972; Эллис, 1970; Аверьев, 1961; Карасева, 1961; Врублевский, 1962]

Источник (скважина)	CO ₂	H ₂ S	O ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ + редкие газы	Ne, He	Ar, Kr, Xe
<i>Район Кавказских минеральных вод</i>								
Кисловодск (скв. 5/0)	98,22	нет	0,02	нет	0,03	1,73	0,1950	0,0277
Ессентуки (ист. 4)	87,53	"	нет	"	8,86	3,61	0,0440	0,0320
То же (скв. 2)	66,53	0,34	0,05	"	17,00	16,08	0,3477	0,2387
Пятигорск (скв. 33)	98,50	0,25	0,07	"	0,08	1,10	0,0055	0,0112
То же (скв. 19)	99,46	нет	нет	"	0,04	0,50	0,0086	0,0170
Железноводск (ист. Славяновский)	95,80	"	0,12	"	нет	4,08	0,0040	0,0390
<i>Большой Кавказ</i>								
В. Кармадон	62,00	-	5,80	-	-	32,20	0,0010	0,4000
Шови	99,10	-	-	-	-	0,90	0,0010	-
Зарамаг	87,9	-	-	-	3,80	8,30	0,0010	0,1090
<i>Малый Кавказ</i>								
Джультфа (скв. 13)	98,8	-	-	-	0,187	1,013	0,003	0,005
Джермук (скв. 4)	99,8	-	-	-	-	0,200	-	-
Боржоми (скв. 30)	89,32	-	-	-	7,110	3,570	-	-
<i>Забайкалье</i>								
Дарасун	99,38	-	-	-	-	0,61	0,00287	0,0140
Шиванда	98,12	-	-	-	-	1,98	-	-
Ямаровка	99,05	-	-	-	-	0,95	-	-
<i>Сахалин</i>								
Снегорск (скв. 8)	94,45	-	-	-	5,40	0,15	-	-
<i>США*</i>								
Солтон-Си	80-90	0,3	-	-	0,5	остаток	-	-
<i>Италия*</i>								
Лардерелло	92,8	2,5	-	-	2,0	0,55	-	-
<i>Новая Зеландия*</i>								
Вайракей	92,8	4,2	-	1,8	0,9	-	-	-

* Состав газов приведен в мол. %.

ния углекислых вод: Карпатскую, Кавказскую, Памирскую, Тянь-Шаньскую, Саянскую, Забайкальскую, Приморскую, Сахалинскую, Камчатскую, Чукотскую. Эти области составляют так называемую провинцию углекислых вод. Вне этой провинции в более древних структурах проявления углекислых вод редки, но они все же существуют. Так, в Красноярском крае известны Кожановские углекислые воды, в Кемеровской области – Терсинские, в Якутии – Менкеченские, в центральной части Украины – Хмельникские. В последнее время углекислые воды найдены в пределах Восточного склона Урала. Существенный вклад в изучение углекислых вод СССР внесли А.М. Овчинников, В.В. Иванов, М.И. Врублевский, И.Я. Пантелеев, Н.И. Толстихин, Г.С. Вартамян и др.

Содержание растворенного CO_2 в углекислых водах изменяется в широких пределах, оно обычно составляет 1–3 г/л, но в глубоких горизонтах крупных месторождений углекислых вод может достигать 20–40 г/л. Соотношение между растворенной и свободной CO_2 , 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 иногда достигает 15–20.

Подземные воды могут содержать значительное количество углекислоты, ибо ее растворимость в водах возрастает с ростом давления. Так, если в обычных условиях для поверхности при 20 °С содержание CO_2 ~1,7 г/л, то при давлении 5 МПа оно возрастает до 60 г/л. Эта цифра принципиально соответствует тем максимальным содержаниям CO_2 , которые известны в настоящее время в подземных водах. Растворимость углекислоты в подземных водах уменьшается с ростом их температуры (при 50 °С она составляет всего 0,7 г/л) и минерализации. При этом воды разного химического состава способны растворять различное количество углекислоты. В этом отношении существует следующий ряд растворов: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$ (эффект высаливания, раздел 2.4.2)

Ниже приводится отношение растворимости газов в 1 М растворе NaCl к растворимости в воде при 70 °С:

Состав спонтанных газов в типичных проявлениях углекислых вод приведен в табл. 12.2. Кроме углекислого газа эти воды обычно содержат комплекс других газов, который зависит от геолого-исторических особенностей развития структур и литолого-геохимических особенностей слагающих их пород. Так, для структур, сложенных осадочными породами, характерно сонахождение CO_2 с H_2S , CH_4 , а также с более сложными углеводородами C_2H_6 , C_3H_8 ; для структур, входящих в зоны современного рифтогенеза, особенно мантийного типа, сопровождающегося явлениями современного и позднечетвертичного магматизма, характерен парагенезис CO_2 , H_2S , He, H_2 , при этом содержание H_2 может достигать нескольких десятков объемных процентов, а для районов современного магматизма корового типа – CO_2 , H_2S , SO_2 , SO_3 , N_2 , He, NH_3 , HCl, HF, CH_4 (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 также комплекс растворенных газов. Последний определяется растворимостью газов при данной температуре и обычно является менее разнообразным, в то время как общее газосодержание и количество растворенной CO_2 снижаются с ростом температуры (табл. 12.3).

Углекислота подземных вод полигенетична. Ее происхождение и накопление в этих водах связаны с различными процессами. К их числу относятся метаморфическое разложение карбонатсодержащих пород, разложение этих

Таблица 12.3

Состав растворенных газов углекислых вод в районе КМВ,
об. % [Бунакова, Щербак, Каган и др., 1972]

Местонахождение (источник или скважина)	CO ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ + + редкие газы	T, °C	Общее содержа- ние газов, мл/л
Кисловодск (скв. 5/0)	95,83	Нет	0,59	Не обнаружено	3,58	14,0	1342
Ессентуки (ист. 4)	97,30	"	Нет	0,50	2,20	13,0	476
Пятигорск (скв. 19)	94,20	"	"	Не обнаружено	5,80	60,0	249
Железноводск (ист. Славяновский)	97,56	"	0,69	То же	1,75	54,0	168

пород кислыми водами, дегазация глубинных зон земной коры, поступление углекислоты из очагов магматизма, бактериальное разложение органических веществ, окисление и метаморфизация этих веществ, декарбонизация 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 породы, при метаморфизации карбонатных глин – 6,82% и т.д., при этом теоретически возможное количество выделяющейся CO₂ может достигать 15 мас. % [Сидоренко, Розен, Теняков, 1973]. Это означает, что региональный термометаморфизм является мощным процессом, поставляющим углекислоту в верхние зоны земной коры, содержащие подземные воды.

В условиях "сухого метаморфизма" карбонатсодержащих пород образование CO₂ происходит при температуре 650–700 °C, которая в присутствии водных растворов уменьшается вследствие гидролитического разложения этих пород по принципиальной схеме: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$. В этом случае углекислота образуется уже при температуре 75–125 °C. Такие значения температуры недр достаточно широко распространены в структурах альпийской системы. Так, в районах современного и недавнего магматизма температура в 100–120 °C может быть достигнута уже на глубине нескольких сотен метров. В молодых краевых прогибах (например, в Предкавказском) температуры 100–150 °C известны на глубине 1,5–3 км. И.Г. Киссиным и С.Н. Пахомовым установлено, что в ряду карбонатов $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--FeCO}_3$ влияние гидролиза усиливается в ряду $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. В том же направлении возрастает количество образующейся CO₂ и снижается минимальная температура ее отделения.

Основными гидрогеологическими структурами, содержащими углекислые воды, являются артезианские бассейны пластово-трещинных вод в осадочных и вулканогенно-осадочных породах (структуры Кавказских Минеральных вод (КМВ), Большого и Малого Кавказа, Камчатки), бассейны трещинно-жильных вод в кристаллических и метаморфических породах (структуры Большого Кавказа, Памира, Тянь-Шаня, Приморья и др.), наложенные и заполненные осадочными породами впадины в пределах массивов кристаллических и метаморфических пород (структуры Забайкалья, Чешского массива). Пример классической структуры формирования углекислых вод – район КМВ (рис. 12.1)

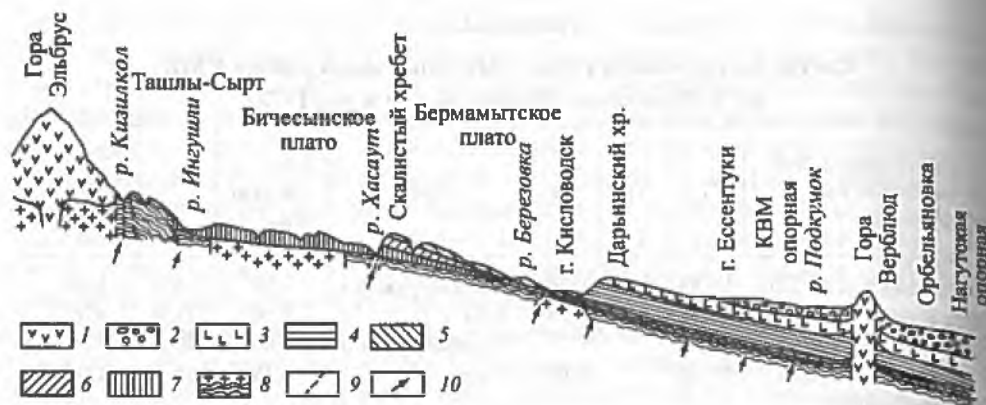


Рис. 12.1. Схематический геологический профиль через район Кавказских Минеральных вод, по И.Я. Папегелеву (1972)

1 - эффузивы и криптонинтрузивы (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 (K₁alb), в кровле - слой плотных глин (аргиллитов) с пластово-трещинными пресными водами, в закрытой части структуры - с термальными водами повышенной минерализации; 5 - доломитизированные известняки (K₁vigi) с обильными трещинно-пластовыми и карстовыми водами, в закрытой части структуры широко распространены обильные углекислые минеральные воды сложного состава; 6 - известняки, песчаники, пестроцветы (J₂) с трещинно-пластовыми, реже карстовыми пресными водами, в закрытой части структуры - с углекислыми минеральными водами различными по составу и обильности; 7 - песчаники и глины (J₁ + J₂) с пластово-трещинными пресными водами, в депрессиях содержатся воды с повышенной минерализацией, очень редко углекислые; 8 - кристаллические сланцы и граниты (PZ) с трещинными пресными и углекислыми минеральными водами; 9 - тектонические нарушения; 10 - предполагаемые участки интенсивного поступления углекислого газа из кристаллического фундамента

Углекислые воды имеют разнообразный химический состав: HCO₃-Ca(Mg), SO₄-Ca, HCO₃-Na, SO₄-Na, HCO₃-Cl-Na, Cl-HCO₃-Na, Cl-Na, Cl-Na-Ca и т.д. Совершенно особый тип кислых (pH ≤ 1) 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^+ ($n \cdot n \cdot 100$ мг/л); NH_4^+ ($n \cdot n \cdot 100$ мг/л); Fe^{3+} , Al^{3+} ($n \cdot n \cdot 10$ г/л);

Mn^{2+} ($n \cdot n \cdot 100$ мг/л); Na^+ ($n \cdot 10 \cdot n \cdot 100$ мг/л). Для углекислых вод характерна значительная гамма органических веществ, включающая гуминовые, нафтенные кислоты, фульвокислоты, фенолы, масла, нейтральные и кислые смолы, нефтяные углеводороды, при сумме $C_{орг}$ до 40 мг/л. Минерализация этих вод изменяется от долей грамма на литр до 300-320 г/л, а температура - от нескольких градусов до 300 °C и более. Геохимические особенности основных типов месторождений углекислых вод и геологические условия их формирования приведены в сводной табл. 12.4, а химический состав основных геохимических типов углекислых вод - в табл. 12.5. В своей основе углекислые воды являются гидростатическими образованиями, их пластовое давление принципиально определяется законами гидростатики.

Основными составляющими углекислых вод являются инфильтрационные атмосферные (метеорные) воды; морские седиментационные погребенные воды; метаморфические воды, образующиеся вследствие термометаморфи-

Таблица 12.4
Основные типы утлекислых вод (по А.М. Овчинникову с изменениями)

Тип	Характерные соотношения между компонентами	Подтип	T, °C	Типичный химический состав	Общая минерализация, г/л	Содержание CO ₂ (св), г/л	Ориентировочный дебит, л/сут	Характерные источники
I. Гидрокарбонатные преимущественно кальциевые (холодные)	$rCl < 50\%$ $rCa > 50\%$	Забайкальский	< 10	НСO ₃ -Ca-Mg, НСO ₃ -Ca-Mg-Na	< 1,0-1,5	До 3,5	Сотни тысяч	Дарасун, Шиванда, Шмаковка
II. Горячие, со сложным анионным составом, преимущественно натриевые	$rNa > 50\%$ $rCl > 1$	Нарзанный	< 20	НСO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	до 4,0	3,0	Сотни тысяч и миллионы	Кисловодский нарзан, Аршан-Тункинский, Бадамлы
III. Современные гидротермы	$rNa > 50\%$	Железноводский (радонов-радевый)	> 37	НСO ₃ -SO ₄ -Na-Ca	до 6,5	0,25-0,75	То же	Славяновский, Исти-Су, Джермук
IV. Гидрокарбонатные натриевые (холодные и теплые)	$rHCO_3 > 50\%$ $rNa > 65\%$	Пятигорский (H ₂ S _{св}) Боржомский (бессульфатный)	> 37	Cl-HCO ₃ -Na-Ca	до 6,3	1,0	Сотни тысяч	Лермонтовский ист.
V. Гидрокарбонатные хлоридные натриевые (холодные и теплые)	$rCl 35-65\%$ $rNa > 65\%$	Витязь (с сульфатами ~5 экв.%) Ессентукский (местами обогащенные иодом) Джугуновский (с повышенным содержанием мышьяка)	14-35	НСO ₃ -Na	до 10,0	до 2,0	Десятки тысяч	Боржом, Авацхара, Поляна Квасова, Ласточка
VI. Гидрокарбонатные хлоридные натриевые (холодные и теплые)	$rCl 35-65\%$ $rNa > 65\%$	Витязь (с сульфатами ~5 экв.%) Ессентукский (местами обогащенные иодом) Джугуновский (с повышенным содержанием мышьяка)	14-45	НСO ₃ -Na	10,0	2,0	То же	Сираб, Виши
VII. Гидрокарбонатные хлоридные натриевые (холодные и теплые)	$rCl 35-65\%$ $rNa > 65\%$	Ессентукский (местами обогащенные иодом) Джугуновский (с повышенным содержанием мышьяка)	< 37	НСO ₃ -Cl-Na, Cl-HCO ₃ -Na	12,0	< 2,5	Десятки и сотни тысяч	Ессентуки, Дзау-Суар, Малка, Софмы, Лукачевце
VIII. Хлоридные натриевые	$rCl > 65\%$ $rNa > 65\%$ $rNa > 1$ rCl	Арзнинский Карпатский	< 37 > 37	Cl-Na Cl-HCO ₃ -Na, Cl-HCO ₃ -Na-Ca	30,0 35,0	< 2,7 < 2,7	Сотни тысяч и миллионы То же	Арзни, Наугейм Вишне-Быстра

Таблица 12.5

Химический состав типичных углекислых вод, мг/л (по литературным данным)

Компоненты	Типы воды, по А.М. Овчинникову*				
	I		II		
	Дарасун	Кисловодск (нарзан)	г. Железноводск (Славяновский ист.)	Исти-Су	Карловы Вары (Шпрудель)
Li ⁺	0,2	—	0,6	—	2,9
NH ₄ ⁺	Не обн.	4,6	Не обн.	—	0,36
K ⁺	7,8	20,7	38,0	21,7	99,4
Na ⁺	63,9	38,5	677,7	2008	1566
Mg ²⁺	52,7	56,1	42,0	26,6	44,1
Ca ²⁺	163,3	238,4	286,0	156,5	127
Sr ²⁺	1,4	10,2	7,1	—	0,28
Fe ²⁺	17,8	—	ΣFe3,7	1	1,45
Al ³⁺	0,05	—	—	—	—
F ⁻	0,6	0,4	1,2	—	2,14
Cl ⁻	6,5	71,6	291,0	1180	612,5
Br ⁻	Следы	0,3	1,1	Не обн.	0,98
Γ	Не обн.	—	0,1	—	Следы
SO ₄ ²⁻	73,2	366,7	877,0	739,1	1403
HCO ₃ ⁻	890,6	555,6	1338	3002	2105
CO ₂	2,952	660	670	600	375
H ₂ SiO ₃	19	19,2	62,2	379	90
T, °C	2,8	12,1	54	54	71,4
pH	6,0	6,3	6,6	6,7	—
Формула химического состава	$M_{1,3} = \frac{HCO_3 89 SO_4 9}{Ca 51 Mg 26 (Na + K) 18}$	$M_{1,4} = \frac{HCO_3 47 SO_4 40}{Ca 62 Mg 24}$	$M_{3,6} = \frac{HCO_3 45 SO_4 38}{(Na + K) 63 Ca 29}$	$M_7 = \frac{HCO_3 50 Cl 34 SO_4 15}{(Na + K) 90 Ca 8}$	$M_6 = \frac{HCO_3 42 SO_4 36 Cl 21}{(Na + K) 87 Ca 8}$

Компоненты	Типы воды, по А.М. Овчинникову*					
	III		IV		V	
	Боржоми	Виши	г. Ессентуки	г. Синегорск	г. Арзни	г. Ереван
Li ⁺	0,2	—	1,5	—	—	11,2
NH ₄ ⁺	0,1	—	Не обн.	55,5	Не обн.	—
K ⁺	33,0	137,5	15,3	124,8	82,3	105,3
Na ⁺	1586	1696,5	3370,6	6566,3	2920,3	32171
Mg ²⁺	47	50,4	75,2	208	308,2	608
Ca ²⁺	111,0	107,3	135,7	260	365,0	1412
Sr ²⁺	6	1,7	6,5	9,0	—	17,5
Fe ²⁺	6,2	1,3	ΣFe 4,6	1,2	4,3	—
Al ³⁺	—	—	—	—	—	—
F ⁻	—	—	0,8	1,0	0,5	—
Cl ⁻	424	323,9	2264,0	6195,1	4184,3	48340
Br ⁻	1,2	—	8,2	31,9	12,5	160
Γ	0,3	—	1,8	12,8	0,2	46,2
SO ₄ ²⁻	2,5	196,8	7,4	36,0	615,6	1941
HCO ₃ ⁻	4124	4344	5872,6	8944	2599,8	7320
CO ₂	968	908	1790	300	1200	2500
H ₂ SiO ₃	21	91	26	36	130	100
T, °C	33	41,5	12,0	7,2	20,1	21
pH	6,8	—	6,6	6,1	6,6	—
Формула химического состава	$M_{6,4} = \frac{HCO_3 85 Cl 15}{(Na + K) 88 Ca 7}$	$M_7 = \frac{HCO_3 82 Cl 10}{(Na + K) 88 Ca 6}$	$M_{11,6} = \frac{HCO_3 60 Cl 40}{(Na + K) 92 Ca 4}$	$M_{24,9} = \frac{Cl 54 HCO_3 46}{(Na + K) 90}$	$M_{11,2} = \frac{Cl 68 HCO_3 24}{(Na + K) 75 Mg 15 Ca 10}$	$M_{92,1} = \frac{Cl 189 HCO_3 8}{(Na + K) 92}$

* См. табл. 12.4.

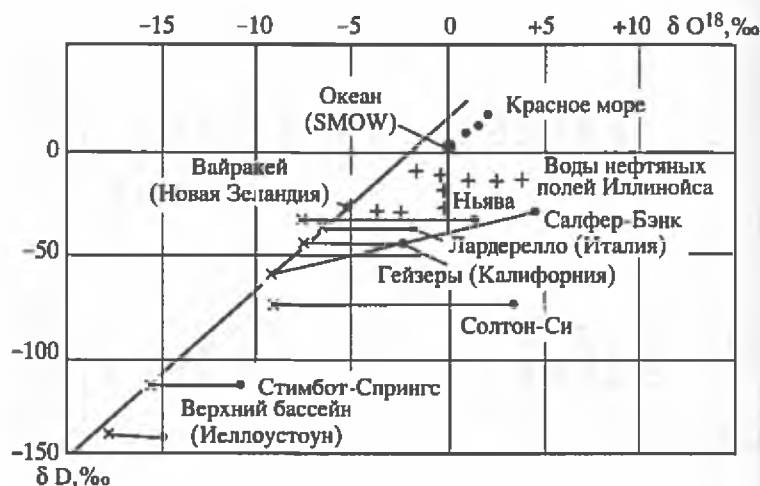


Рис. 12.2. Изотопный состав различных типов подземных (особенно термальных) вод США, Италии, Новой Зеландии, по [Уайт, 1968]

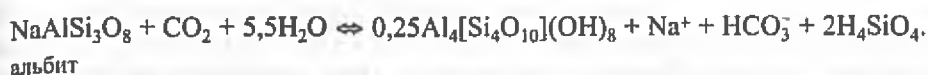
ческих процессов. В районах современного магматизма в составе углекислых термальных вод подразумевается участие эндогенных (ювенильных) вод, но, судя по результатам изотопных исследований (δD , $\delta^{18}\text{O}$), доля их не превышает 5–10% [White, 1977]. При этом по содержанию дейтерия эти термальные воды идентичны поверхностным метеорным водам атмосферного происхождения, а кислородный сдвиг ($\delta^{18}\text{O}$ до 12–13‰) может быть объяснен не только примесью эндогенных вод, но и процессами изотопного кислородного обмена в системе вода–порода (рис. 12.2).

Формирование химического состава углекислых подземных вод обычно связано с взаимодействиями в сложных системах: инфильтрационные воды–углекислый газ–породы, инфильтрационные воды–морские (древние или современные) воды–углекислый газ–породы.

Прежде всего подчеркнем, что хлоридность углекислых вод Cl-Na , $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава обычно является результатом их взаимодействия с породами галогенных формаций или определяется влиянием седиментационных, а также современных океанических (в прибрежных зонах) вод. Наиболее минерализованные (> 35 г/л) углекислые воды всегда формируются в районах распространения галогенных формаций. Такие минерализованные углекислые воды известны в районах миоценовых галогенных формаций Армении, Турции, Италии. Известно также, что формирование общего химического состава уникальных углекислых рассолов Солтон-Си, создающих на поверхности осадки с высоким содержанием рудных компонентов, связано с породами галогенных формаций.

К основным процессам, формирующим химический состав углекислых вод, относятся растворение и выщелачивание водовмещающих пород, ионный обмен, взаимодействия с седиментационными и современными морскими (в прибрежных районах) водами, окисление и восстановление элементов с переменной валентностью (особенно в соединениях серы). Протекание процессов взаимодействия в системе углекислая вода–порода обеспечивается неравновесным состоянием этой системы, которое поддерживается наличием в ней градиентов температуры 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 в результате образования новых растворимых соединений обеспечивает удаление продуктов разложения пород и способствует сохранению разности химических потенциалов в системе. Экспериментально установлено, что существование постоянного градиента CO_2 в системе вода-натриевые алюмосиликаты обеспечивает поступление в воду значительных концентраций натрия:



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 - $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.

Существование градиента по CO_2 способствует также протеканию ионного обмена $\text{H}^+_{\text{вода}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{порода}}$, так как наличие CO_2 в воде диссипирует согласно уравнению $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Этот обмен является важным фактором формирования гидрокарбонатных натриевых вод.

Химический состав углекислых вод закономерно изменяется в соответствии со структурно-тектонической зональностью земной коры. Чем моложе и менее промыты геологические структуры, чем более развиты в них пликвативные дислокации, содержащие седиментационные воды, тем более распространены в них хлоридные воды. Поэтому многие молодые структуры эвгеосинклинальной (внутренней) зоны и отдельные структуры миогеосинклинальной (внешней) зоны альпийской системы характеризуются широким распространением $\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ и $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ углекислых вод. На территории бывш. СССР такие воды широко представлены в структурах эвгеосинклинали Южного склона Большого Кавказа, Армянской складчатой зоны, Центральной синклинальной зоны Карпат. За рубежом они распространены в структурах Аппенин, Малой Азии, Иранского нагорья, Афганистана, Тибета, составляющих совместно с Малым Кавказом эвгеосинклинали Средиземноморского пояса альпид. В пределах Тихоокеанского пояса альпид такие углекислые воды известны в структурах Восточной Камчатки, Японии, Новой Зеландии, западных штатов США и Анд.

В более древних и более промытых структурах зон эпиплатформенного орогенеза (например, Тянь-Шань, Саяны, Забайкалье, Приморье), находящихся на более поздних стадиях структурно-тектонического развития, $\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ и $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ углекислые воды заменены на HCO_3-Na , HCO_3-Ca воды. Высокая хлоридность углекислых вод в таких структурах сохраняется преимущественно в районах галогенных формаций (Рейнский грабен, Восточный Тянь-Шань и др.) Следовательно, каждая временная стадия тектонического и гидрогеологического развития структур земной коры характеризуется своими особенностями химического состава формирующихся в них угле-кислых вод.

В свою очередь в каждой гидрогеологической структуре, содержащей углекислые воды, существует вертикальная гидрогеохимическая зональность, определяемая конкретными гидродинамическими особенностями структуры. В общем виде зональность выражается в следующей смене геохимических

типов углекислых вод с глубиной: $\text{HCO}_3(\text{SO}_4)\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Cl-Na} \rightarrow \text{Cl-HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{Cl-Na}$. Полное проявление такой зональности особенно характерно для наиболее молодых структур Большого и Малого Кавказа, Карпат, Камчатки и других регионов эвгео- и миогеосинклинальной зон альпийской системы. В более древних, особенно в ранее консолидированных и затем раздробленных структурах зон эпиплатформенного орогенеза, характеризующихся высокой степенью промытости (многие структуры Забайкалья, Приморья, Тянь-Шаня), число геохимических типов углекислых вод в разрезе гидрогеохимической зональности сокращено и обычно ограничивается $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типами. Углекислые хлоридные воды в глубоких частях структур здесь достаточно редкое явление.

Зональность общего состава углекислых вод всегда сопровождается их окислительно-восстановительной зональностью. Окислительно-восстановительный потенциал углекислых вод изменяется от +400 мВ в верхних гидрогеохимических зонах до -150 мВ в нижних (рис. 12.3). Минимальные значения Eh установлены в углекислых водах $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ состава, содержащих сероводород. Так, в углекислых сероводородсодержащих водах Пятигорска окислительно-восстановительный потенциал снижается до -150 мВ. Потенциал задающими для этих углекислых вод является система серы. Исходя из наиболее распространенных значений Eh углекислых вод (400-200 мВ) можно полагать, что основной потенциал задающей системой бессероводородных углекислых вод является система железа: $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e$. Это подтверждается тем, что окислительно-восстановительный потенциал бессероводородных углекислых вод согласуется с расчетными величинами, полученными по уравнению $\text{Eh} = 0,99 - 0,18 \text{pH} - 0,06 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$. (В.В. Серебрянников, 1977).

Важной особенностью углекислых вод является наличие в их отдельных геохимических типах высоких концентраций лития, рубидия, цезия, бора, мышьяка, сурьмы, германия, ртути, фтора (табл. 12.6).

Углекислые воды с высокими содержаниями этих элементов обычно имеют высокую хлоридность и тяготеют к структурам эвгео- и миогеосинклинальной зон альпид, характеризующимся значительной геотермической напряженностью (геотермический градиент 3-5 °C/100 м и более). Это выражается в тяготении углекислых вод с максимальными содержаниями рассматриваемых элементов к районам современного магматизма, а также к зонам региональных глубинных разломов.

Высокая хлоридность углекислых вод, обогащенных Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge, означает, что: а) распределение этих элементов в углекислых водах подчинено гидрогеохимической зональности, как региональному геохимическому явлению; б) возникновение таких углекислых вод неотъемлемо

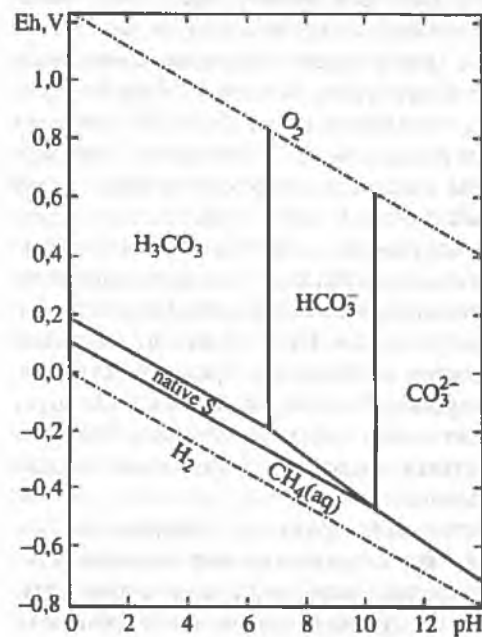


Рис. 12.3. Eh-pH диаграмма системы С-О-Н, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$, $\Sigma C = 10^{-3} \text{ м}$

Таблица 12.6

Максимальное содержание и состояние элементов в углекислых подземных водах

Элемент	Содержание, 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-} , мышьяк-органические соединения
Sb	10	H_3SbO_4^0 , HSbO_3^- , 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 Me (Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , B^{3+} и др.)

связано с формированием их общего химического состава и, в частности, с формированием их хлоридности.

Вместе с тем углекислые воды с высокими содержаниями лития, рубидия, цезия, бора, мышьяка, сурьмы, ртути имеют ряд геохимических особенностей, выделяющих их из общей массы углекислых вод: для них характерны высокая концентрация калия (десятки-сотни миллиграммов на литр), низкие значения отношений В/Cl (до 1) и As/Cl (до 0,1). В газовом составе углекислых вод, содержащих высокие концентрации В, As, Sb, Ge, обнаруживается увеличение концентрации метана.

Детальные исследования показали, что распределение Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge в углекислых водах контролируется литолого-геохимическими особенностями водовмещающих пород. Так, углекислые воды с высокими содержаниями бора (> 100 мг/л), мышьяка, сурьмы (> 1 мг/л), германия (> 0,1 мг/л) и высокими значениями отношений В/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 отношений Na/K, K/Rb, K/Cs образуются как в песчано-сланцевых породах, так и в гранитоидных. Подчинение распределения элементов в углекислых водах литолого-геохимическому составу пород 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 взаимодействий растворов различного химического состава с породами при различной температуре 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. Это означает, что парагенезис элементов с хлором не является только косвенным,

обусловленным высокой растворимостью соединений, образуемых элементами в хлоридно-натриевых средах. Он имеет и прямые связи, определяемые непосредственным влиянием хлоридов натрия на степень извлечения элементов из пород в условиях высоких температуры и давления.

Все рассмотренные условия, способствующие формированию углекислых вод с высокими содержаниями Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge, распространены в земной коре зонально, следовательно, они прогнозируемы. Максимум распространения таких вод приурочен к структурам эв- и миогеосинклинальных зон альпийской системы, которые характеризуются широким распространением хлоридных вод, геотермической напряженностью и принадлежностью к металлогеническим зонам, имеющим специализацию на конкретные элементы. Общность геолого-исторических, геохимических и гидрогеологических особенностей развития структур земной коры определяет наличие в ней поясов и провинций углекислых вод с высокими содержаниями отдельных элементов. Классическими в этом отношении являются Средиземноморский и Тихоокеанский пояса углекислых бороносных вод, имеющих решающее значение в формировании месторождений так называемых вулканогенно-осадочных боратов [Крайнов, 1964].

В пределах таких поясов углекислые воды иногда настолько обогащены отдельными элементами, что приобретают свойства рудообразующих растворов и формируют на поверхности минералы этих элементов или обогащенные ими отложения (гидроксиды железа и марганца, карбонаты и силикаты). Известно образование углекислыми водами сульфатов мышьяка, сурьмы, меди, цинка, железа, а также боратов и отложений, обогащенных многими анионогенными элементами (бором, вольфрамом, мышьяком, сурьмой и др.). Существует также пространственная и структурно-тектоническая связь между распространением углекислых вод с высокими содержаниями бора, мышьяка, сурьмы, ртути и низкотемпературной рудной минерализацией, содержащей эти элементы. Наиболее ярко она проявляется в молодых структурах западных штатов США, Малого Кавказа, Карпат. В этих структурах металлогенические зоны с низкотемпературной минерализацией бора, мышьяка, сурьмы, ртути одновременно являются региональными зонами разгрузки углекислых вод, обогащенных этими элементами [White, 1977; Крайнов и др., 1974].

Анализ геохимической эволюции углекислых вод в гидрогеологических структурах показал, что: 1) каждая временная стадия тектонического, геотермического и гидрогеологического развития геологической структуры характеризуется своими особенностями химического состава углекислых вод; 2) формирование углекислых вод, обогащенных отдельными элементами, свойственно только определенным стадиям тектонического, геотермического и гидрогеологического развития структур. Как формирование рудных месторождений представляет закономерный этап в развитии подвижного пояса, так и формирование углекислых вод с высокими содержаниями Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge является проявлением только определенных, обычно наиболее ранних стадий гидрогеологической эволюции структур.

Термодинамическим моделированием системы углекислые воды–порода установлено, что при высокой (ионный обмен) или низкой (растворение минералов) скорости извлечения мышьяка из породы в углекислых водах будут разные уровни концентрации As [Крайнов и др., 2007]. На основе анализа гидрогеохимических материалов по содержанию сурьмы и мышьяка в углекислых водах и термодинамического моделирования системы углекислые воды–порода показана определяющая роль Т:Ж, парциального давления CO₂ и геотермического режима для формирования хлоридных углекислых вод с разными отношениями As/Sb [Крайнов и др., 2008].

12.2.2. Азотные воды

Азотные термальные воды могут иметь температуру до 100 °С и более. Они характеризуются следующими геохимическими особенностями: в их газовом составе преобладает N_2 , минерализация может быть разнообразной, но как правило, она менее 1 г/л. Химический состав изменяется от HCO_3-Na и SO_4-Na до $Cl-Na$. Характерной особенностью многих геохимических типов азотных термальных вод является наличие в них значительных концентраций кремнекислоты, а также таких анионогенных элементов, как фтор, вольфрам, молибден, германий, селен, рений и др. Азотные термальные воды формируются в структурах областей новейшей тектонической активизации, характеризующихся наличием крупных разрывных дислокаций и погружением отдельных блоков.

Площади распространения азотных термальных вод объединяются в специальную провинцию минеральных вод, которая охватывает структуры альпийской системы и особенно структуры зон эпиплатформенного орогенеза (дислоцированные в альпийское время рифейские, каледонские, герцинские, киммерийские и ларамийские структуры). Такие структуры характеризуются глубокими зонами дробления, способствующими проникновению инфильтрационных подземных вод в высокотемпературные горизонты земной коры. Активизированные структуры обычно обрамляют альпийскую зону и генетически с ней связаны. Как геологический феномен, азотные термальные воды представляются явлением более поздним (в ходе геолого-исторического развития структур земной коры) по сравнению с углекислыми водами. Выходы азотных термальных вод тяготеют к крупным региональным тектоническим нарушениям глубокого заложения. Классическими примерами таких региональных термальных линий являются Мегрельская, объединяющая термы южного склона Большого Кавказа (Цхалтубо-Зугдиди-Цаиши), Копетдагская, Южно-Иссыкульская, Заилийская, Восточно-Байкальская и др.

Провинция азотных термальных вод имеет следующие главные области распространения: Большой и Малый Кавказ, Копет-Даг, Тянь-Шань, Памир, Джунгарский Алатау, Алтай, Саяны, Забайкалье, Приморье, Охотское побережье, Камчатка. Помимо перечисленных главных областей, слаботермальные воды (15–20 °С) известны и в других регионах, например в пределах Украинского кристаллического массива (зона Днестровского разлома), Молдавии и др.

Эта провинция является частью обширных глобальных поясов (Средиземноморского и Тихоокеанского). Первый из них протягивается от Пиренеев через Альпы, Динариды, Родопы, Балканы, структуры на территории бывш. СССР в Монголию и Корею, где он сочленяется с Тихоокеанским поясом азотных термальных вод, протягивающимся вдоль побережья Тихого океана.

Геохимические свойства азотных термальных вод наиболее полно рассмотрены Л.Н. Барабановым и В.Н. Дислером. По данным этих авторов, газонасыщенность азотных термальных вод невелика. Максимальное содержание суммарного (растворенного и спонтанного) азота в этих водах изменяется от нескольких миллиграммов на литр до 30–50 мг/л. Это больше того количества азота, которое может перейти в подземные воды вследствие растворения воздуха (около 10–15 мг/л) (Л.Н. Барабанов, В.Н. Дислер, 1968).

Выявлено несколько видов гидрогеологических структур, в которых формируются азотные термальные воды. Тектонические, литолого-геохимические и геотермические особенности этих структур обуславливают формирование в них термальных вод с различным химическим и газовым составом (табл. 12.7, 12.8).

Таблица 12.7

Химический состав азотных термальных вод в различных типах гидрогеологических структур, мг/л
[Иванов, Невраев, 1964; Барабанов, Дислер, 1968; Иванов, 1960]

Компоненты	I*			II	
	Ходжа-Обигарм	Кульдур	Уш-Бельдыр	Абастумани	Парагунка
K ⁺	5,2	Не обн.	6,2	153	6,1
Na ⁺	115,5	90,2	99,6		240,8
Mg ²⁺	0,6	2,0	0,3	5,0	2,0
Ca ²⁺	4,6	2,4	1,2	40	84,4
F ⁻	15,0	12,0	10,0	1,2	2,0
Cl ⁻	46,4	35,1	3,6	151	46,1
SO ₄ ²⁻	36,3	17,7	35,0	180	611,5
HS ⁻	5,2	-	20,3	-	-
S ₂ O ₃ ²⁻	Не обн.	-	-	-	-
SO ₃ ²⁻	То же	-	-	-	-
HCO ₃ ⁻	97,6	48,8	11,6	24	61,0
CO ₃ ²⁻	24,0	45,0	63,3	17	18,0
HSiO ₃ ⁻	2,7	-	22,4	-	12,0
CO ₂ (своб)	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
H ₂ S (общ)	5,3	То же	21,0	-	-
H ₂ SiO ₃	137,5	103,0	123,5	44	79,2
T, °C	94	72	84	48	83
pH	8,95	9,3	9,6	-	8,9
Формула химического состава	$M_{0,5} \frac{Cl_{24}HCO_3_{23}SO_4_{14}F_{14}}{(Na+K)_{95}}$	$M_{0,35} \frac{CO_3_{35}Cl_{23}HCO_3_{19}}{(Na+K)_{93}}$	$M_{0,4} \frac{CO_3_{46}SO_4_{16}HS_{13}F_{11}}{(Na+K)_{98}}$	$M_{0,59} \frac{Cl_{47}SO_4_{42}}{(Na+K)_{74}Ca_{21}}$	$M_{1,1} \frac{SO_4_{85}Cl_{19}}{(Na+K)_{71}Ca_{28}}$

Компоненты	III			IV	
	Цхалтубо	Цанши	Джеты-Огуз	Астара	Чаплинские
K ⁺	13	211	118,4	4515	137,8
Na ⁺	74,7		2428,9		4233,0
Mg ²⁺	32,5	110	15,6	Не обн.	8,7
Ca ²⁺	125,5	132	1935,2	2850	2493
F ⁻	0,8	2,7	1,1	-	-
Cl ⁻	100,2	285	6899,2	11950	10890
SO ₄ ²⁻	270,8	690	569,5	75,0	238,7
HS ⁻	-	-	-	-	-
S ₂ O ₃ ²⁻	-	-	-	-	-
SO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-
HCO ₃ ⁻	244,0	146	29,1	17	12,2
CO ₃ ²⁻	-	Не обн.	-	Не обн.	-
HSiO ₃ ⁻	-	-	-	То же	-
CO ₂ (своб)	17,6	Не обн.	-	-	-
H ₂ S (общ)	-	-	-	-	-
H ₂ SiO ₃	24,3	64	32	70	97,5
T, °C	35	84	44	48	77
pH	7,3	6,9	7,15	7,8	8,5
Формула химического состава	$M_{0,9} \frac{SO_4_{45}HCO_3_{32}Cl_{23}}{Ca_{50}(Na+K)_{28}Mg_{21}}$	$M_{1,5} \frac{SO_4_{58}Cl_{32}HCO_3_{10}}{(Na+K)_{37}Mg_{37}Ca_{26}}$	$M_{1,2} \frac{Cl_{194}}{(Na+K)_{51}Ca_{47}}$	$M_{19,4} \frac{Cl_{199}}{(Na+K)_{58}Ca_{42}}$	$M_{18,2} \frac{Cl_{198}}{(Na+K)_{60}Ca_{39}}$

* Названия структур см. в тексте.

Таблица 12.8

Состав спонтанных газов азотных термальных вод бывш. СССР, об. % [Барабанов, Дислер, 1968; Кашкай, 1952]

Тип структуры	Источник	N ₂ + редкие газы	CO ₂	O ₂	CH ₄ + тяжелые углеводороды	Ar + Kr + Xe	He + Ne
I	Ходжа-Обигарм	99,6	0,40	—	—	—	—
	Кульдур	99,50	—	—	0,50	1,729	0,181
	Уш-Бельдыр	96,60	0,10	3,30	—	1,450	0,278
II	Паратунский	99,8	—	—	1	,338	0,009
III	Цхалтубо	96,60	2,0	2,10	—	1,14	0,025
	Цанши	90,74	8,12	1,12	—	—	—
IV	Астара	99,0	—	—	1,0	—	—

I. *Бассейны трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород.* Такие бассейны распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза Тянь-Шаня, Джунгарского Алатау, Алтая, Саян, Забайкалья, Приморья, а также в пределах крупных полей гранитоидных и метаморфических пород внутри альпийской зоны (Памир, Родопы и др.). В этих бассейнах формируются высокотемпературные (до 100 °С) маломинерализованные (< 1 г/л) щелочные (рН до 9) термы HCO₃(CO₃)-Na и SO₄-Na состава, обогащенные фтором (до 27 мг/л), кремнием (до 100 мг/л H₂SiO₃ и более), алюминием (до 10 мг/л и более), вольфрамом, молибденом и рядом других анионогенных элементов. Помимо азота, эти воды часто содержат в своем газовом составе высокую концентрацию гелия (до 1 об. % или 5 · 10⁻² мл/л), тяжелых инертных газов (Ar + Kr + Xe до 2 об. %), иногда остаточного кислорода (до 5 об. %). В переходных областях к провинции углекислых вод (Памир, Приморье) азотные термы содержат повышенную концентрацию CO₂ (до 10 об. % и более). Типичными примерами азотных терм являются Ходжа-Оби-Гарм, Иссык-Ата, Алтын-Арасан, Ак-Су (Тянь-Шань), Белокуриха (Алтай), Уш-Белдыр (Саяны), Гаргинские, Горячинские (Забайкалье), Кульдур (Буренско-Охотская область), Вангоу (Приморье). Аналогичные азотные термальные воды, но еще более обогащенные гелием (до 17,9 об. %), известны в зоне Африканских рифтов.

II. *Бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод в вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах.* Эти бассейны распространены в районах современного и позднечетвертичного магматизма, особенно характеризующихся аномальным геотермическим режимом. В них формируются маломинерализованные (< 2 г/л) термальные (Кавказ, до 50 °С) и высокотермальные (Камчатка, до 100 °С) воды HCO₃(CO₃)-Na, SO₄-Na и Cl-Na состава, обогащенные кремнием (до 100 мг/л и более H₂SiO₃). Помимо азота, в газовом составе этих вод присутствуют CO₂ (до 5%), легкие He, Ne (до 0,5 об. %) и тяжелые Ar, Kr, Xe (до 1,5 об. %) инертные газы. Типичные проявления: Абастумани, Тбилиси (верхние горизонты), Аспиндза и другие на Малом Кавказе; Паратунские, Начикинские, Алапельские источники на Камчатке.

III. *Бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод в осадочных карбонатных и песчано-глинистых породах краевых и межгорных впадин.*

В таких бассейнах формируются азотные термальные воды различного химического состава. В большинстве случаев они имеют относительно малую минерализацию (< 2 г/л). Характерными являются $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ воды Цхалтубо (36°C), Цаиши (86°C), Зугдиди (91°C); $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ воды Налъчика (27°C) и в восточной части Большого Кавказа (Ели-Су и др.); $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ и $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$ воды Арчмана (28°C); $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$ воды Джалал-Абада (45°C); $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ воды Ташкента (57°C); $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$ воды Джергаланна (44°C); $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды Будапешта (20°C) и др. Если в структурах присутствуют породы галогенных формаций, то в них формируются более минерализованные азотные термы Cl-Na-Ca состава. Пример – Джеты-Огузские минерализованные ($\sim 9\text{--}12$ г/л) радоновые термы (44°C) с очень высоким значением отношения Cl/Br (~ 2000). В газовом составе терм рассматриваемых структур, помимо азота, содержатся CH_4 (и другие углеводороды), H_2S , иногда Rn .

IV. Бассейны трещинно-жильных вод в вулканогенно-осадочных породах структур в зонах тектонической активизации вдоль морских побережий. В этих бассейнах формируются минерализованные (до 35 г/л) Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na термальные воды (до 100°C), содержащие в газовом составе, помимо азота, CH_4 и H_2S . Типичные примеры таких вод известны в Талыше (Астара, 48°C), Ленкорани (43°C); на Охотском (Таватумские, 60°C ; Мотыклейские 29°C) и Чукотском (Нешкенские, 56°C , Чаплинские, 81°C) побережье. Такие термы широко распространены также вблизи морских побережий Японии, Турции, Индонезии и других стран.

К общим геохимическим свойствам азотных термальных вод в перечисленных структурах относятся: преобладание натрия в катионном составе и часто сульфатов – в анионном; положительные корреляции между $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Cl^- , H_2SO_4 , F^- , $T^\circ\text{C}$; $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, F^- , H_2SO_4 , HCO_3^- , pH и отрицательные корреляции между Ca^+ , HCO_3^- , $T^\circ\text{C}$; Ca^+ и pH , а также зависимость концентрации компонентов от произведений растворимости в системах $\text{Ca}^+\text{-HCO}_3^-\text{-Ca}^+\text{-F}^-$.

В рассмотренных структурах в региональном разрезе существует вертикальная геохимическая зональность, которая выражается в последовательной смене отдельных геохимических типов термальных вод с глубиной.

В гидротермальных системах массивов кристаллических пород в региональном плане условно можно наметить такую последовательность изменения химического состава терм с глубиной: $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Cl-Na}$. Воды конечных членов этого ряда формируются в наиболее тектонически активизированных областях, характеризующихся максимальной глубиной зон межблокового дробления (Памир, Тянь-Шань).

В бассейнах, сложенных вулканогенно-осадочными и осадочными породами, в региональном отношении происходит следующее изменение химического состава терм: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Cl-Na} \rightarrow \text{Cl-SO}_4\text{-Na}$.

Важной особенностью термальных вод, формирующихся в глубоких горизонтах структур, сложенных вулканогенно-осадочными и осадочными породами, является присутствие в их анионном составе HS^- . Типичная область распространения азотных гидросульфидных термальных вод – Аджаро-Триалетская зона Малого Кавказа, щелочные термы которой, формирующиеся в вулканогенно-осадочных породах палеогена, содержат до $25\text{--}30$ мг/л HS^- .

В прибрежных активизированных областях существует следующая последовательность в изменении химического состава минералообразованных термаль-

ных вод: $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na-Ca} \rightarrow \text{Cl-Na-Ca} \rightarrow \text{Cl-Ca-Na}$. Известно, что химический состав этих вод формируется при непосредственном участии морских вод. Японские исследователи, изучавшие изотопную геохимию береговых термальных вод, установили, что эти воды представляют смесь океанических и инфильтрационных вод [Сакаи, Мацубая, 1977]. Типичный для этих вод Cl-Na-Ca состав обусловлен взаимодействием горячей морской воды с вмещающими породами, изотопный состав занимает промежуточное положение между океаническими и местными метеорными водами, при этом сульфаты термальных вод несколько тяжелее сульфатов морской воды.

Зональность общего химического состава азотных термальных вод сопровождается окислительно-восстановительной зональностью: Eh этих вод изменяется от 300 до -250 мВ, при этом термы приобретают резкощелочную (рН до 9) реакцию. 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. Последняя система имеет решающее значение в формировании окислительно-восстановительных состояний термальных вод с минимальными значениями Eh.

Имеется несколько источников вещества для азотных термальных вод. Так, азотные термальные воды Забайкалья по содержанию дейтерия и кислорода-18 близки к поверхностным водам региона [Ломоносов, 1974]. Это говорит о том, что азотные термальные воды являются инфильтрационными образованиями. Действительно, напоры этих вод в перечисленных гидрогеологических структурах подчинены законам гидростатики. Судя по величине $\text{Ar/N}_2 \cdot 100$, а также изотопному составу ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$, $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$), в газовом составе азотных терм преобладают N_2 и Ar воздушного происхождения. Вместе с тем, наблюдающееся в некоторых азотных термах увеличение значения $(\text{Ar} \cdot 100) / (\text{N}_2 \cdot 1,18)$ до 2,0 может означать 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 высокая концентрация гелия в этих водах и характер его соотношений с другими компонентами нельзя объяснить с позиций воздушного генезиса.

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^+ породы $\rightarrow \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$ воды; Ca^{2+} породы $\rightarrow \text{Mg}^{2+}$ морской воды); смешение с морскими (в прибрежных районах) водами; восстановление сульфатов. При формировании азотных терм названные взаимодействия происходят при высокой температуре. Это определяет натриевый состав большинства геохимических типов азотных терм, так как известно, что, во-первых, в условиях высокой температуры при взаимодействии алюмосиликатов с водой натрия по интенсивности перехода в воду обгоняет кальций [Хитаров, 1957]; во-вторых, 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 палеогидрогеологический анализ развития геологических

Таблица 12.9

Содержание элементов в азотных термальных водах в массивах кристаллических пород

Элемент	Максимальное содержание, мг/л	Преобладающее состояние
Si	200	H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , коллоидная форма
F	27	F^- , фторорганические соединения
W	0,4	WO_4^{2-} , HWO_4^{2-}
Mo	0,5	MoO_4^{2-} , HMoO_4^-
Ge	0,1	HGeO_3 , H_2GeO_3
Se	0,015	HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , HSe^-

структур указывают на достаточно длительное время существования термальных вод в этих структурах ($n \cdot 10^6$ лет). Это определяет совершенно необычные свойства их отдельных представителей. Наиболее ярким примером в этом отношении являются маломинерализованные азотные термы в массивах кристаллических пород (см. табл. 12.7). Эти маломинерализованные резкощелочные (рН до 9 и более) воды с отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала (до -200 мВ) содержат значительные концентрации многих аниогенных элементов - кремния, фтора, вольфрама, молибдена, германия, селена, рения и др. (табл. 12.9). Такие воды распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза Тянь-Шаня, Забайкалья, а также в наиболее раздробленных структурах в массивах кристаллических пород альпийской зоны (Родопы, Памир). Общий химический состав этих вод необычен, часто не соответствует общепринятым представлениям о высокой концентрации в них карбонатов. Проведенные нами прямые определения карбонатов в высокотемпературных азотных водах (на месте или при герметичном отборе) показали, что по химическому составу эти воды имеют не только $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$ состав, 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 ионами гидросиликатов.

Это согласуется с данными Л.В. Комлева и Н.М. Прокопенко, которые изучали состав ряда терм Тянь-Шаня на месте отбора проб и показали, что HCO_3^- в них отсутствует, а обогащение карбонатами осуществляется при взаимодействии с атмосферой [Комлев, Прокопенко, 1935]. При этом происходит образование H_4SiO_4 и ее коллоидов ($\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{HCO}_3^-$). Поскольку в термальных водах существует система $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow$ коллоиды, то поступление в них CO_2 через полимеризацию и коллоидообразование приводит к уменьшению аналитически определяемой концентрации кремния. Отсюда следует вывод, что содержания растворенных форм кремнезема в термальных водах, определяемые анализом на поверхности, не соответствуют их содержаниям в глубоких зонах земной коры². Эти содержания на глубине могут быть достаточно велики (несколько сотен миллиграммов на литр), так как растворимость аморфного кремнезема увеличивается с ростом температуры и рН, а полимеризация

² На это явление обратил внимание также Е.В. Посохов.

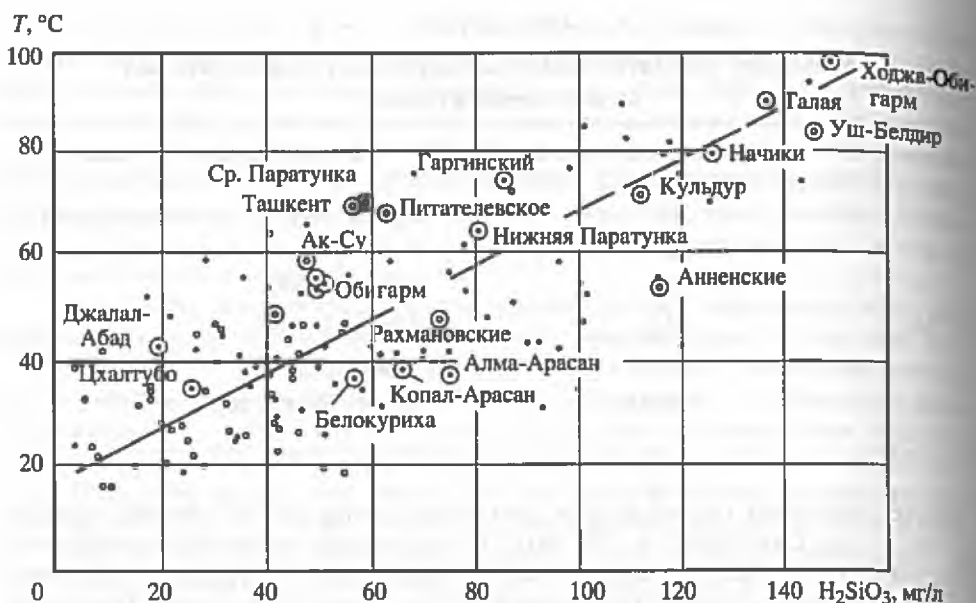


Рис. 12.4. Зависимость содержания H_2SiO_3 от температуры азотных термальных вод, по [Барабанов, Дислер, 1968]

H_4SiO_4 сдерживается анионами F^- и OH^- . Значимость силикатов в химическом составе азотных термальных вод и их роль в титруемой щелочности увеличиваются с ростом температуры этих вод (рис. 12.4).

Возрастание концентраций редких аниогенных элементов в щелочных термальных водах обусловлено общими свойствами аниогенных элементов. Степень диссоциации их кислот возрастает с ростом щелочности среды по общей схеме $H_2A \leftrightarrow H^+ + HA^- \leftrightarrow 2H^+ + A^{2-}$. Натриевые соли образующихся при этом анионов хорошо растворимы (при 40–50 °C растворимость (г/кг) составляет 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 фтором, вольфрамом, молибденом, германием. Эти элементы в натриевых термах (подобно SO_4^{2-} Cl^-) накапливаются; их содержания возрастают с ростом минерализации щелочных терм, pH 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 малой растворимости фторидов, германатов, молибдатов и вольфраматов кальция ($PP_{CaF_2} 8 \cdot 10^{-12}$; $PP_{CaWO_4} 2 \cdot 10^{-12}$; $PP_{CaMoO_4} 3 \cdot 10^{-9}$ и т.д.) увеличение концентраций кальция в термах приводит к снижению содержания всех рассматриваемых элементов.

Приведенные в табл. 12.9 содержания аниогенных элементов статистически высокие для подземных вод, но тем не менее это лишь доли их средних концентраций, которые содержатся в породах. Действительно, коэффициенты концентраций этих элементов¹⁶ в азотных термальных водах равны: Si $n \cdot 10^{-5}$; F $n \cdot 10^{-2}$; W, Mo, Ge, Se $n \cdot 10^{-1}$. Основным препятствием для перехода этих элементов в термальные воды являются труднодоступные для подземных вод формы их нахождения в породах. Для перевода этих элементов в воду необходимы длительно протекающие внутридиффузионные процессы взаимодействия в сис-

теме вода-порода. Поэтому максимальные содержания элементов приурочены к наиболее высокотемпературным водам в длительно существующих ($n \cdot 10^6$ лет) гидротермальных системах 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.

Другой характерный представитель азотных термальных вод – термы в зонах рифтогенеза, характеризующихся современным и позднечетвертичным магматизмом. Так, в зоне рифта Восточной Африки с аномально высокой геотермической напряженностью формируются $\text{CO}_3(\text{HCO}_3)\text{-Na, Cl-HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$ термальные (до 97 °С) щелочные (рН 8–11) минерализованные (до 50–60 г/л) воды, содержащие до 300 мг/л и более фтора. Газовый состав этих вод характеризуется высокой гелиеносностью (до 15–20 об.%), а химический состав, по мнению А. Арада и У. Мортонна (1972), А.Л. Кондакова и Д.М. Муши (1974), обусловлен взаимодействием с резкощелочными вулканическими породами, содержащими карбонаты (в виде Na_2CO_3) и соединения фтора (до 2,0%).

Известно, что азотные термальные воды в массивах кристаллических пород способны образовывать рудную минерализацию – осадки, обогащенные вольфрамом (рудопоявления и месторождения типа Голконда), фтором, а в отдельных случаях – флюорит как непосредственно, так и в результате метасоматического замещения карбоната кальция флюоритом.

12.2.3. Сероводородные (сульфидные) воды

Сероводородные воды широко используются в бальнеологии при содержании $\text{H}_2\text{S}_{\text{общ}} > 10$ 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^- (рис. 12.5), менее распространены HSO_4^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} . Тем не менее в сероводородных водах глубоких горизонтов сера в этих состояниях может содержаться в достаточно высокой концентрации (табл. 12.10).

$\text{H}_2\text{S}_{\text{общ}}$ обычно определяется в воде при титровании йодом и включает $\text{H}_2\text{S}_{\text{молек}}$, HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , и S^{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 (Магеста)	439
Горячий Ключ (Краснодарский край)	170
Сергиевские Минеральные воды (Самарская обл.)	80
Кемери (Прибалтика)	30
Хилово (Псковская обл.)	18
Арчман (Туркмения)	10

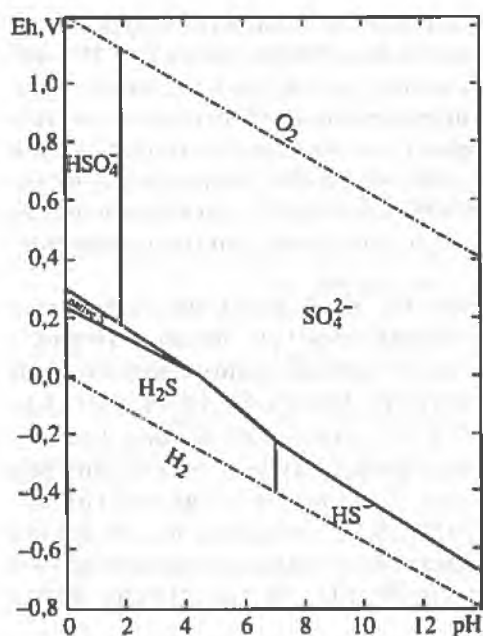


Рис. 12.5. Eh-pH диаграмма системы S-O-H, T = 25 °C, P = 1 бар, $\Sigma S = 0.001 m$

В зависимости от величины pH основные формы серы ($H_2S_{\text{молек}}$ и HS^-) следующие (в %):

pH	$H_2S_{\text{молек}}$	HS^-
6	92	8
7	53	47
8	1	99

Следует также учитывать, что с увеличением температуры подземных вод растворимость H_2S уменьшается: 20 °C – 2,5 г/л, 60 °C – 1,2 г/л и 100 °C – 0,8 г/л.

Сероводородные воды известных курортов формируются, как правило, в нефтегазоносных провинциях, обычно при наличии в породах гипсов и ангидритов.

Генетически сероводород связан либо с восстановлением сульфатов, либо является продуктом магматической деятельности. При температуре 20–80 °C и давлении до 40 МПа процесс восстановления сульфатов, как правило, осуществляется биохимическим путем – сульфатредуцирующими бактериями, использующими в качестве энергии различные органические соединения. Среди абиогенных процессов отметим окисление сульфидов, гидролитичес-

Таблица 12.10

Соотношение 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
$S_2O_3^{2-}$	98,6	0,7	16,5	14,0
SO_3^{2-}	51,1	0,2	0,8	–
$H_2S_{\text{общ}}$	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
Минерализация	16375	11365	40952	6331

* Данные заимствованы из работы [Иванов, Невраев, 1964], а также монографии [Сульфидные воды СССР, 1977].

кое разложение сернистых металлов перегретыми водами, термохимическое восстановление сульфатов углеводородами или водородом при 200–500 °С и $P > 10$ МПа.

Химический состав сероводородных вод наиболее известных курортов, приводится в табл. 12.11.

12.2.4. Метановые воды

Это широко распространенный геохимический тип минеральных вод, залегающих, как правило, в осадочных битуминозных или нефтегазоносных отложениях (в условиях низких Eh (рис. 12.3)). Эти воды имеют различную

Таблица 12.11

Химический состав сероводородных вод (в мг/л) наиболее известных курортов [Сульфидные воды СССР, 1977]

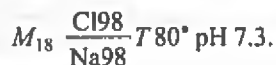
Компоненты	Состав	Сочи-Мацеста	Горячий ключ
Катионы	Li ⁺	—	—
	NH ₄ ⁺	25	7
	K ⁺	165	—
	Na ⁺	8502	959
	Mg ²⁺	326	9
	Ca ²⁺	1290	24
	Sr ²⁺	10	0,6
Ba ²⁺	0,1	0,07	
Анионы	F ⁻	1,2	—
	Cl ⁻	16064	745
	Br ⁻	66	н.о
	Γ ⁻	9	н.о
	SO ₄ ²⁻	3,2	307
	HSO ₄ ⁻	н.о	н.о
	HS ₂ ⁻	85,4	74
	S ₂ O ₃ ²⁻	0,6	н.о
	SO ₃ ²⁻	0,3	—
	HCO ₃ ⁻	598	878
CO ₃ ²⁻	н.о	н.о	
Недиссоциированные молекулы	CO ₂ св	479	—
	H ₂ Sсв	362	41
	H ₂ SiO ₃	17	14
	H ₃ AsO ₃	н.о	н.о
	HBO ₂	106	8
pH		6,3	7,6
Eh, мВ		-330	-350
Формула химического состава		$M_{27,3} \frac{Cl7HCO_3,2HS1}{Na79Ca14Mg6}$	$M_{3,0} \frac{Cl48HCO_3,33SO_4,15HS5}{Na95Ca3Mg2}$

Таблица 12.11 (окончание)

Компоненты	Серноводск	Талги
Катионы	0,1	—
	3,4	2
	17	18
	1170	1629
	8	88
	21	477
	—	н.о
	0,04	н.о
Анионы	0,6	0,5
	1249	2674
	3,5	16
	0,3	н.о
	215	570
	—	—
	22	131
	—	14
	—	—
	755	651
3,2	н.о	
Недиссоциированные молекулы	180	—
	12	380
	52	24
	—	н.о
	12	29
pH	7,6	6,6
Eh, мВ	-280	—
Формула химического состава	$M_{2,7} \frac{Cl_{166}HCO_3 24SO_4 3HSI}{Na_{96}Ca_{2}K_1}$	$M_{6,3} \frac{HCO_3 38Cl_{33}SO_4 18HS_{10}}{Na_{69}Ca_{23}Mg_7}$

минерализацию и сложный химический и газовый состав. Если в геологических структурах присутствуют галогенные формации, то в них формируются минерализованные воды Cl-Na-Ca состава. В газовом составе, помимо CH₄ (и других углеводородов), присутствуют азот, сероводород и другие газы. Следует иметь в виду, что вследствие низкой растворимости метана в воде при атмосферном давлении его большая часть при выходе (или выводе) воды на земную поверхность выделяется в виде спонтанного газа, в воде при давлении 0,1 МПа и $T = 37^\circ C$ остается всего 17–24 мг/л растворенного CH₄.

Примером бальнеологического использования метановых вод является курорт Нальчик, вода которого имеет следующий состав:



12.2.5. Железосодержащие воды

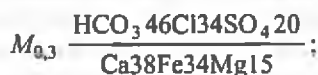
Лечебное воздействие этих вод обусловлено повышенным содержанием в них железа. Формирование железосодержащих вод подробно изложено в предыдущей главе, поэтому здесь лишь укажем, что обычное содержание железа в этом типе минеральных вод составляет 20–70 мг/л. Первый курорт, открытый в России Петром I, – Марциальные Воды в районе г. Петрозаводска. Ниже приведен химический состав воды четырех источников, действующих в районе этого курорта (в мг/л):

	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
pH	6,4	6,0	6,0	6,4

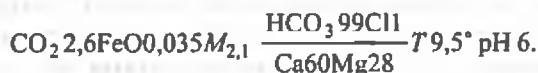
Как видно, это пресные многокомпонентные воды SO₄–HCO₃–Ca–Mg типа.

По содержанию железа минеральные воды делятся на три группы: слабозелезистые (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. Диаграмма (рис. 4.3).

Месторождения железосодержащих вод представлены следующими основными типами: 1) азотные слабоминерализованные, сульфатные кислые, связанные с окислением сульфидов железа (Марциальные Воды в Карелии, Джусалинские воды в Казахстане); 2) азотные слабоминерализованные воды сложного ионного состава. Примером являются Полюстровские воды (Петербург), содержащие до 50 мг железа:



3) углекислые, преимущественно гидрокарбонатные воды, формирующиеся при углекислотном выщелачивании пород. Примером могут быть Келечинские воды в Закарпатье следующего состава:



12.2.6. Мышьяксодержащие воды

В земной коре формируются два основных геохимических типа мышьяк-содержащих минеральных вод: 1) углекислые воды областей позднечетвертичного и современного магматизма; 2) кислые воды районов сульфидных месторождений.

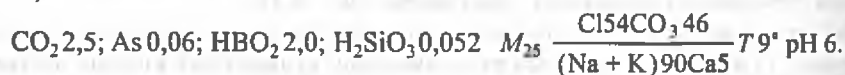
Таблица 12.12

Основные химические типы углекислых мышьяксодержащих вод [Иванов, 1982]

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 Bг, I)
Cl, натриевые и кальциево-натриевые	2-8	Нальчевские, Верхнекармадонские	4-10	50-70	CO ₂ , HBO ₂ , H ₂ SiO ₃

В России и странах СНГ выявлено около 40 месторождений мышьяксодержащих вод, удовлетворяющих требованиям ГОСТ ($> 0,7$ мг/л As). Наиболее распространены углекислые мышьяксодержащие воды, формирующиеся в гидрогеологических структурах альпийской зоны складчатости, характеризующейся проявлением позднечетвертичного и современного магматизма (табл. 12.12).

Углекислые мышьяксодержащие воды распространены в пределах Камчатки, Курильских островов, Сахалина, Большого и Малого Кавказа, Карпат. Содержание мышьяка в них изменяется от 0,1 до 170 мг/л. Примеры химического состава типичных мышьяксодержащих углекислых вод Большого и Малого Кавказа приведены в табл. 12.13. Примером крепких мышьяксодержащих вод может также служить Синегорская углекислая вода на о-ве Сахалин, имеющая следующий состав (г/л):



Кроме мышьяка эти воды обычно содержат высокие концентрации хлора и бора (несколько десятков и сотен миллиграммов на литр). 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 минерализацию. Углекислые воды имеют низкие положительные значения Eh, поэтому мышьяк находится в них преимущественно в виде мышьяковистой кислоты H₃AsO₃ (рис. 11.8). Пример региональных особенностей распространения мышьяксодержащих углекислых вод приведен на рис. 12.6.

Кислые мышьяксодержащие воды формируются в районах сульфидных месторождений. По происхождению это обычно грунтовые воды, формирующиеся

Таблица 12.13

Химический состав и температура углекислых мышьяксодержащих вод Кавказа (мг/л, °С) [Крайнов и др., 1974]

Компонент	Малый Кавказ			Накалакеви-Вардзия 53°
	Азатаван 42°	Джульфа 40°	В. Исти-Су 64-70°	
Na ⁺ + K ⁺	11645	6400	1902	4177
Ca ²⁺	710	338	28	53
Mg ²⁺	90	150	44	22
Cl ⁻	17700	6950	1095	2544
SO ₄ ²⁻	750	673	580	782
HCO ₃ ⁻	2105	5950	2735	5980
B	400-600	100	17	35
As	40-120	20	4,8	3
As/Cl	0,002-0,0067	0,0029	0,0044	0,0018
As/B	0,1-0,2	0,2	0,282	0,086
pH	6,7	6,9	7,1	7,5
Формула химического состава	$M_{36,1} \frac{Cl91HCO_3}{(Na + K)92Ca7}$	$M_{20,5} \frac{Cl64HCO_3}{(Na + K)90Ca6}$	$M_{6,5} \frac{HCO_3}{(Na + K)94}$	$M_{13,8} \frac{HCO_3}{(Na + K)98}$

Таблица 12.13 (окончание)

Компонент	Большой Кавказ			
	Чучкур	Учкулан	Худес	Авадхара
	7,5°	12°	7-8°	7-9°
Na ⁺ + K ⁺	1990	1310	2316	1677
Ca ²⁺	433	129	321	136
Mg ²⁺	191	120	290	90
Cl ⁻	1780	945	1354	22
SO ₄ ²⁻	192	169	216	Не обн.
HCO ₃ ⁻	4245	2635	6386	5280
B	~50	50	70	17
As	37,5	11	15	4,8
As/Cl	0,021	0,017	0,011	0,22
As/B	0,75	0,22	0,214	0,28
pH	6,6	6,4	6,7	6,6
Формула химического состава	$M_{8,8} \frac{HCO_3 \cdot 56Cl}{(Na + K)70}$	$M_{5,3} \frac{HCO_3 \cdot 59Cl}{(Na + K)78}$	$M_{10,9} \frac{HCO_3 \cdot 71Cl}{(Na + K)73}$	$M_{7,4} \frac{HCO_3 \cdot 99}{(Na + K)83}$

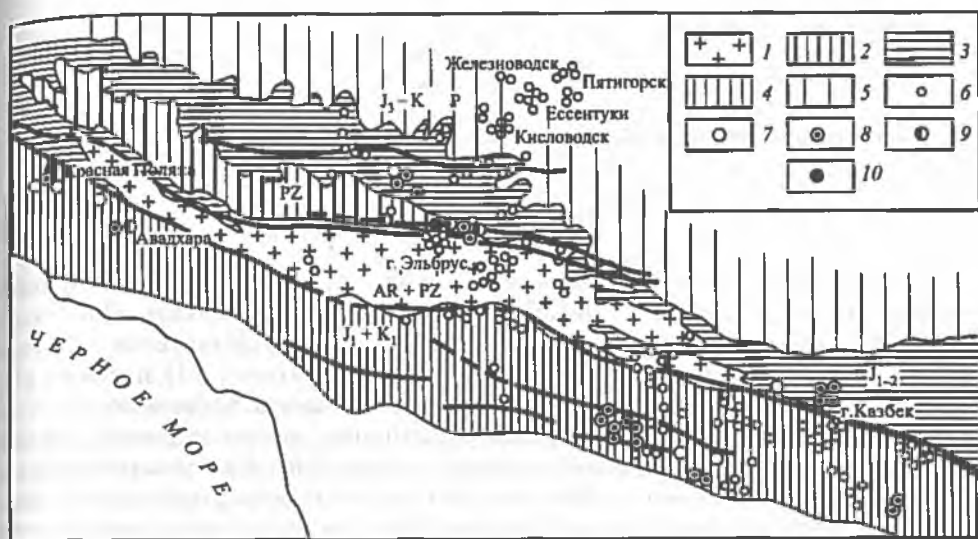


Рис. 12.6. Распространение мышьяксо­дер­жащих углекислых вод в пределах Большого Кавказа

Водоносные комплексы: 1 – кристаллические породы (AR–PZ); 2 – вулканогенные, осадочные и метаморфические (PZ); 3 – песчано-сланцевые (J_1 – J_2), Северный склон; 4 – песчано-сланцевые, вулканогенные и карбонатные (J_1 – K_1), Южный склон; 5 – карбонатные (J_2 –P), Северный склон. Содержание мышьяка в углекислых водах (мг/л): 6 – $<0,5$; 7 – $0,5+1,0$; 8 – $1+10$; 9 – $10+15$; 10 – >15

в зонах окисляющей сульфидной минерализации. Типичным примером являются кислые воды источника Зуби (Грузия), который приурочен к зоне на­ле­га­ния титонских пестроцветных отложений на порфиритовую толщу, содержащую мелкие вкрапления пирита. А.М. Овчинников называет эту воду железисто-мышьяковой водой купоросного типа и приводит следующий ее состав (в мг/л):

Катионы	Na^+	5,3
	Mg^{2+}	165,2
	Al^{3+}	126,4
	K^+	21,9
	Ca^{2+}	485,8
	Fe^{2+}	499,5
	Fe^{3+}	152,7
	Si^{2+}	20,4
	NH_4^+	3,6
	Анионы	SO_4^{2-}
$H_2PO_4^-$		6,5
$H_2AsO_4^-$		10,3
Cl^-		нет
NO_3^-		нет
Недиссоциированные молекулы	$CO_2_{св}$	нет
	H_2SiO_3	122,1
	H_3PO_4	4,8
	H_3AsO_4	13,1

Общая минерализация		5574
	pH	2,2
	T, °C	17
Формула химического состава:	H_3AsO_4 0,02; H_3PO_4 0,011; Fe^{2+} 0,50; Fe^{3+} 0,15	
	SO_4 100	
	$M_{5,6} \text{Fe}_{32}\text{Ca}_{30}\text{Al}_{17}\text{Mg}_{16}\text{H}_5$ pH 2,2.	

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 (< 3) значения pH, а также высокие концентрации железа, алюминия, цинка, меди и других элементов, присутствующих в минералах сульфидных месторождений. Кислые мышьяк­со­дер­жа­щие воды имеют высокие (> 500–600 мВ) значения окислительно-восстановительного потенциала, поэтому мышьяк находится в них преимущественно в виде мышьяковой кислоты H_3AsO_4 и продуктов ее диссоциации H_2AsO_4^- .

12.2.7. Радоновые воды

Радоновые воды подразделяются на очень слаборадоновые (185–750 Бк), слаборадоновые (750–1500 Бк), радоновые средней концентрации 1500–7500 Бк) и высокорадонные (более 7500 Бк)³. Воды с концентрацией радона от 37 до 185 Бк применяются как лечебные только при условии организации процедур в проточных бассейнах. Для питьевого лечения применяются высокорадонные воды.

Радоновые воды обычно развиты в зонах разломов кристаллических и метаморфических пород на древних платформах (Восточно-Европейской, Сибирской), в молодых (Кавказ) и древних (Урал, Казахстан) складчатых поясах, 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 (< 1 г/л), щелочные (pH до 9), азотные (по преобладанию N_2), $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca}$ и $\text{SO}_4\text{--Cl--Na}$ состава.

Известен ряд курортов, использующих радоновые воды для лечения: на Алтае – Белокуриха и Нилова Пустынь, на Кавказе – Пятигорск (КМВ) и Цхалтубо (Грузия), в Восточной Сибири – Усть-Кут, в Тянь-Шане – Джеты-Огуз, на Украине – Хмельник и др.

Формулы химического состава радоновых вод некоторых курортов следующие:

³ Единица концентрации радона в соответствии с СИ – беккерель (Бк), соответствующий одному ядерному распаду в 1 с. Соотношение между беккерелем и использованными ранее единицами измерения радона составляет: 1 Бк = 0,027 иКи = 0,27 эман = 0,074 ед. Махе или 37 Бк = 1 иКи = 10 эман = 2,75 ед. Махе.

Хмельник $Rn_{77}M_{0,7} \frac{HCO_3 92Cl5}{Ca55Mg18}$ pH 7,3 T 9,4°;

Пятигорск $Rn_{19}M_{3,4} \frac{Cl42HCO_3 30SO_4 27}{Na67Ca18}$ T 23°;

Белокуриха $Rn_{25}M_{3,0} \frac{SO_4 40HCO_3 36}{Na95Ca4}$ T 37°;

Цхалтубо $Rn_{25}M_{3,0} \frac{SO_4 40HCO_3 33Cl27}{Ca55Mg25Na20}$ T 35°.

В формулах радон указан в нанокюри/л.

В некоторых минеральных водах радон является единственным лечебным компонентом, а чаще сочетается с лечебными действиями других компонентов (CO_2 , H_2SiO_3 , Fe и др.).

В заключение описания геохимических типов минеральных лечебных вод бальнеологическое действие которых связано с газовым и микрокомпонентным составом воды, отметим, что некоторые исследователи [Посохов, Толстихин, 1977] выделяют как самостоятельный тип *кремнистые термы*. К этим водам относятся термальные воды с температурой более 35 °С и содержанием $H_2SiO_3 \geq 50$ мг/л. Эти воды формируются в различных гидрогеологических обстановках и характеризуются большим разнообразием химического состава. Чаще всего это азотные, реже метановые и углекислые термы, поэтому они входят в вышеописанные геохимические типы минеральных вод. Назовем лишь некоторые курорты, использующие кремниевые воды в лечебных целях: Кульдур, Ходжа-Обигарм, Горячинск, Начики, Паратунка, Абастумани, Джермук, Анкаван и др.

12.2.8. Минеральные воды, обогащенные органическим веществом

Уникальное лечебное действие на организм человека оказывают минеральные питьевые воды типа Нафтуса курорта Трускавец (Украина). Долгое время причина этого оставалась загадкой, начиная с 1836 г., большинство исследователей объясняли это воздействием органического вещества, но расходились во мнении о том, какое именно. В.И. Вернадский в монографии "История природных вод" (1933) писал, что целительные свойства минеральных вод типа Нафтуса обязаны летучим органическим веществам. Впоследствии большинство исследователей подтвердили это мнение В.И. Вернадского [Маринов, Пасека, 1978; Состав и свойства минеральной воды Нафтуса, 1978]. Одновременно было показано большое значение биохимической деятельности микрофлоры, оказывающей существенное влияние на метаморфизацию водорастворенного органического вещества.

Общий и микрокомпонентный состав минеральных вод Нафтуса курорта Трускавец приведены в табл. 12.14. Как следует из данных таблицы, минеральная вода пресная HCO_3 -Ca-Mg состава, с низким содержанием микрокомпонентов и незначительным количеством H_2S .

Ниже приводится характеристика органического вещества минеральной воды типа Нафтуса, полученная в результате обобщения многочисленных данных [Швец, Кирюхин, 1974]:

Таблица 12.14

Химический состав минеральной воды типа Нафтуса (в мг/л) [Состав и свойства..., 1978]

Компоненты	Водоупункты		
	Скважина 21-Н	Скважина 22-Н	Источник № 11 Юзя
Катионы			
Na ⁺	5,70	9,88	7,35
K ⁺	6,90	9,77	4,39
Ca ²⁺	106,20	92,18	104,21
Mg ²⁺	45,0	64,45	55,94
Fe _{общ}	0,01	0,60	—
NH ₄ ⁺	0,20	0,45	0,15
Анионы			
Cl ⁻	53,20	15,95	28,36
SO ₄ ²⁻	53,80	92,18	41,97
HCO ₃ ⁻	509,40	491,20	500,35
SiO ₂	8,20	6,00	5,80
H ₂ S	1,00	2,84	0,34
Микрокомпоненты			
Mn	0,3560	0,3880	0,073
Ni	0,0070	0,0388	0,022
Ti	0,0036	0,388	0,0730
V	0,0142	0,0078	0,0800
Mo	0,0035	0,0039	0,0007
Zr	0	0,0077	0,0073
Cu	0,0036	0,0876	0,0073
Zn	0,0071	0	0,0073
Ba	0,1420	0,1550	0,4360

Формула химического
состава

$M_{0,78} \frac{HCO_3,74Cl15SO_4,11}{Ca57Mg39} T_{8,5^\circ} pH 7,3 \quad M_{0,77} \frac{HCO_3,77SO_4,18Cl14}{Mg50Ca44} T_{8,5^\circ} pH 7,0 \quad M_{0,74} \frac{HCO_3,83SO_4,9Cl18}{Ca50Mg45} T_{8,5^\circ} pH 7,2$

$C_{орг}$	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:	0,006–0,380 мг/л
легколетучие	0,015–0,040 мг/л
труднолетучие	0,05–0,24 мг/л
Углеводороды	2,0–4,4 мг/л
Битумы:	0,7–3,5 мг/л
нейтральные	0,1–0,4 мг/л
кислые	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 Нафтуса определено до 100 мг/л и более летучих и нелетучих органических веществ. Предполагают, что бальнеологическое воздействие органические соединения оказывают в сочетании с микрокомпонентным составом, однако окончательное выяснение причин физиологического воздействия воды этого типа требует дальнейших исследований.

В минеральных водах района КМВ определено значительно меньше органических веществ ($C_{орг} \sim 10$ 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. 12.15).

Следует отметить, что практически все геохимические типы минеральных вод содержат то или иное количество различных органических веществ, но их бальнеологическое воздействие затушевывается другими компонентами солевого и газового состава минеральных вод. Ниже приведены органические вещества, обнаруженные в минеральных водах в мг/л [Швец, Кирюхин, 1974]:

Гуминовые кислоты	0,2–284
Битумы	0,1–16,9
Жирные кислоты	0,01–39,6
Нафтеновые кислоты	0,1–43
Аминокислоты	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, в том числе минерализованных, зависит от многих природных факторов и условий [Швец, 1973]. Среди них отметим: содержание рассеянного органического

Таблица 12.15

**Элементный состав органических веществ, растворенных
в минеральных водах района КМВ, %**

Органические вещества	С	Н	N	О	Органические вещества	С	Н	N	О
Креновые кислоты	40	8	8	44	Нейтральные битумы	85	11	4	-
Гиматомелановые кислоты	60	8	2	30	Кислые битумы	79	9	12	-
Фульво-кислоты	49	7	2	42	Нафтеновые кислоты	74	12	14	-

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 $+(1+5)^\circ\text{C}$ затормаживает деятельность микрофлоры, в результате чего грунтовые воды в гумидных северных районах 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 нормальной и высокой температуре 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 конвективно- и диффузионного массопереноса.

Во второй и девятой главах мы сформулировали основные факторы (термодинамическая открытость–закрытость системы, величина отношения масс породы/вода, минеральный и химический состав породы, температура–давление существования системы), ответственные за формирование химического состава водной фазы системы вода–порода. В работах [Чудаева и др., 1999; Чудаев, 2003; Челноков, Харитонов, 2008] на примере минеральных вод Дальнего Востока показана определяющая роль этих факторов (наличие источника углекислоты, трещиноватость, возраст пород, минеральный состав) на формирование макросостава термальных вод. Что касается микросостава, то величина концентрации микрокомпонентов существенно зависит от форм микрокомпонентов в минералах породы (твердый раствор, микровключения фаз и пр.).

12.3. Особенности геохимии термальных вод

12.3.1. Классификация термальных вод

Обычно под термальными водами понимают воды с температурой более 20 °С. 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+–36 °С);
- 2) положителнотемпературные воды (0+100 °С): пэги (до 20 °С) и термы – теплые (26–37 °С) и горячие (> 37 °С);
 - сверхгорячие (перегретые) воды – супертермы (100+700 °С);
 - горячие пары (газ и пар) – вапортермы (> 700 °С).

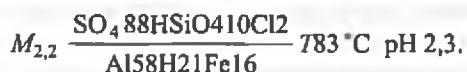
По использованию выделяют следующие группы термальных вод:

- 1) с температурой < 70 °С – для горячего водоснабжения (парники, теплицы, фермы);
- 2) с температурой от 70 до 100 °С – для отопления, горячего водоснабжения, выработки электроэнергии;
- 3) с температурой > 100 °С – для выработки электроэнергии и теплоснабжения.

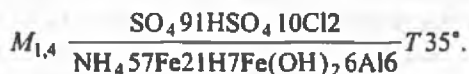
При решении вопроса об использовании термальных вод всегда учитываются их химический состав и эксплуатационные запасы. Многие термальные воды используются и в бальнеологических целях, как минеральные термальные воды.

Химический и газовый состав термальных вод очень сложен, что обусловлено взаимодействием в системе вода–порода–газ (пар) при повышенных температурах. Особенно сложен состав гидротерм в областях новейшего и современного вулканизма. Примером могут служить термы Курильской вулкани-

ческой 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; формула химического состава:



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 Десяти тысяч дымов на Аляске дебит газопаровых выделений достигает 23 млн л/с при 600 °С. 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 сутки 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 (1983).

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 °С, 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 °С 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 °С.

чаще всего встречаются субнейтральные (рН 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 .

Азотно-углекислые парогидротермы и гидротермы. Это в основном щелочные воды с Eh от 0 до 250 мВ. Парогидротермы с температурой 180–200 °С формируются в зонах глубоких тектонических нарушений, имеют HCO_3 -Na или SO_4 -Na состав с M до 1,5 г/л и рН ≈ 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 °С имеют небольшую (менее 3 г/л) минерализацию и пестрый анионный состав, а среди катионов преобладает Na.

Азотные термы также в основном щелочные (рН 8–10), на глубине ~2 км имеют температуру до 150 °С, а на выходе – обычно ниже точки кипения, имеют разный химический состав – (HCO_3 , SO_4 или Cl). Типичным представителем азотных HCO_3 -Na вод являются маломинерализованные (<1 г/л) щелочные (рН ≈ 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 SO_4 и HCO_3 водами распространены менее широко, их минерализация может достигать 35 г/кг.

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 CO_2 и H_2S), SO_4 - HCO_3 -Na и HCO_3 -Na состава. В глубоких частях артезианских бассейнов встречаются N_2 - CH_4 и CH_4 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 50 до 200 °С, рН = 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- HCO_3 -Na. Для этих вод характерно наличие брома, йода, нефтяных кислот; Cl/Br коэффициент имеет типично “морское” значение.

12.3.2. Условия формирования термальных вод

Основные запасы термальных вод в современных гидротермальных системах формируются в результате инфильтрации атмосферных осадков или сохранения в недрах вод морского генезиса. По данным изотопного состава кислорода, водорода и серы большая часть гидротерм в районах молодого и современного вулканиз-

ма имеет инфильтрационное происхождение, на долю магматических флюидов (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 служат высокоэнталпийный 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 происходят 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 на океаническом дне (в Красноморском, Галапагосском рифтах 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 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 геотермальных электростанциях, 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.

Изучение и использование геотермальных месторождений в областях современного вулканизма позволили разработать термофлюидодинамическую компьютерную модель подобных объектов и поставить изучение термальных вод на количественную основу [Кириухин и др., 2010].

12.4. 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 для территории бывш. СССР (работы А.М. Овчинникова, В.В. Иванова, Л.А. Яроцкого, Б.Ф. Маврицкого и др.).

Так, на карте подземных минеральных вод масштаба 1:7 500 000, составленной В.В. Ивановым и др. (1960), выделено пять провинций, различающихся по гидрогеохимическим условиям формирования минеральных вод: 1) сероводородно-углекислых, углекислых и азотно-углекислых терм областей современного вулканизма; 2) углекислых вод областей молодой магматической деятельности; 3) азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений; 4) азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и складчатых областей; 5) кислородно-азотных и азотных радоновых слабоминерализованных вод коры выветривания кислых кристаллических пород. Внутри каждой провинции выделены области распределения вод, отличающиеся по минерализации и общему химическому составу.

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 °С.

Зона четвертичного вулканизма (Камчатка, Малый Кавказ) также включает 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 и $pH > 8$, 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 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 зоны 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 °С (Белокуриха, 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 °С (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 гипса распространены HCO_3 – SO_4 и SO_4 воды (реже SO_4 –Cl и Cl), а при наличии галита – рассолы с $M > 350$ –500 г/л Cl–Na состава, обогащенные I, Br и содержащие H_2S , HS^- .

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 относится к складчатым областям, они генетически связаны с площадями распространения кислых интрузий. Радоновые воды – кислородно-азотные, холодные, маломинерализованные, со сложным химическим составом. Имеются локальные участки развития радоновых вод в других провинциях – Белокуриха в III провинции азотных вод, Пятигорск – во II провинции углекислых вод.

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ 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-экономических 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 минимальная концентрация брома должна составлять 250 мг/л; йода – 18 мг/л. При совместном извлечении этих компонентов их минимальные концентрации уменьшаются до 200 и 10 мг/л соответственно. В связи с этим кондиционные требования к промышленным водам могут быть разными для различных месторождений и районов, поэтому в настоящее время можно говорить только о порядке кондиционных содержаний редких элементов, по которым воды можно отнести к промышленным. В первом приближении нижний уровень концентраций редких элементов в водах, представляющих интерес как потенциально промышленные, видимо, составляет (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, непосредственно же подземные воды относят к промышленным по совокупности признаков, решающее значение среди которых имеют: эксплуатационные запасы подземных вод; технологические возможности как извлечения отдельных элементов из вод, так и их комплексное использование; условия эксплуатации водозаборов (глубина скважин и динамические уровни 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.

Большое значение имеют ситуации, сложившиеся на мировом и государственном рынках, и вероятное соотношение себестоимости получения продуктов из твердого и водного сырья. Все эти условия определяют кондиционные требования к конкретным месторождениям промышленных вод и в итоге сказываются на себестоимости продуктов, получаемых из промышленных вод.

13.1. История и современное состояние использования промышленных вод

История использования подземных вод для промышленного извлечения полезных компонентов начинается с солеварения, которым занимались в России уже в XII–XIII вв. В дальнейшем природные (в том числе подземные) воды стали промышленным сырьем для получения ценных и редких компонентов. Эта тенденция продолжается и в настоящее время. Значение природных вод в качестве сырья для получения ряда компонентов все повышается. Так, недавно 97% перспективных запасов лития в развитых странах приходилось 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. По мере развития технологии подземные воды станут такими же источниками многих редких полезных компонентов, как и их концентрации в твердой фазе земной коры.

В бывш. СССР из подземных вод в промышленных масштабах извлекали 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 добывали 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 служат подземные рассолы так называемых сухих озер Серлз, Сильвер-Пик и Большого Соленого.

Рассолы оз. Серлз. Минерализация ~430 г/л, тип Cl–CO₃(SO₄)–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: Li₂O 400 тыс. т, K₂O > 18 млн т; В₂O₃ 17,35–30 млн т, WO₃ 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 Li₂CO₃) составляет 1100 т/год, буры – 256 тыс. т/год.

Рассолы оз. Сильвер-Пик. Минерализация 180 г/л, тип Cl–Na; содержание лития составляет ~400 мг/кг, запасы Li₂O – 7,4 млн т. Из рассолов производят карбонат лития (6–8 тыс. т/год Li₂CO₃) и ряд других компонентов.

Рассолы Большого Соленого озера. Минерализация 310 г/л, тип Cl–SO₄–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 H₃BO₃ 0,3 г/кг в паре и ~100–20 000 мг/л в конденсированной и сконцентрированной воде), предварительно использованной на геотермаль-

ных станциях. Из парогидротерм извлекают буру, борную кислоту, аммиачные и карбонатные продукты. Производится 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 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 содержание достигает 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 (Россия, 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. Действительно, 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 быть 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.

13.2. Геохимическая оценка способности химических элементов к накоплению в подземных водах

Увеличение числа элементов, извлекаемых из природных вод, нельзя считать доказательством того, что подземные воды могут быть промышленными по всем элементам периодической системы. Напротив, круг элементов, которые можно 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.

Таблица 13.1

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	Отношение концентрации в подземных водах к концентрации в породах земной коры
Катионогенные элементы				
Li	32	0,2	700	21,9
Na	25000	10500	160000	6,4
K	25000	380	60000	2,4
Rb	150	0,12	960	6,4
Cs	3,7	0,0005	25*	6,75
Mg	18700	1350	110000	5,9
Ca	19600	400	205000	6,9
Sr	340	8	10000	29,4
Элементы-комплексообразователи				
Al	80500	0,01	13000	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	46500	0,002	47000**	1,01
Zn	83	0,005	50000**	602
Cu	47	0,0005	46500**	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	23000	1916
F	660	1,3	15000***	22,7
Cl	170	19000	400000	2353,0
Br	2,1	65	17500	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 аптаитовых нефелиновых сиенитов, содержащих виллиомит; **** воды содовых озер. Остальное – высокоминерализованные воды артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин.

Наибольшей способностью накапливаться в природных водах обладают катионо- и анионогенные элементы, имеющие крайние значения электроотрицательности (ЭО) и ионного потенциала ($600 < \text{ЭО} > 1100$ 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 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3(\text{CO}_3^{2-})^-$; 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 можно оценить с помощью коэффициента концентрирования, который в соответствии с положениями В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана представляет отношение концентрации элемента в воде к его средней концентрации в земной коре: чем больше превышение концентрации элемента в подземной воде над его средней концентрацией в земной коре, тем больше гидрофильность элемента и вероятность его использования из промышленных вод.

Данные табл. 13.1 показывают следующий ряд уменьшения гидрофильности катионо- и анионогенных элементов, который при прочих равных условиях может иллюстрировать уменьшение геохимических перспектив их использования из подземные ($\text{Br} > \text{Cl} > \text{I} > \text{B} > \text{F} > \text{As}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$); катионогенные ($\text{Sr} > \text{Li} > \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Mg} > \text{K} > \text{Rb}$).

Значительные коррективы в указанные ряды вносят потребности мирового рынка в этих элементах, геолого-экономические условия, а также успехи химико-технологических исследований. Что касается элементов-комплексобразователей, то их способность к накоплению в подземных водах минимальна. Коэффициенты концентрирования подавляющего большинства этих элементов в подземных водах меньше единицы. Эти элементы минимально накапливаются в подземных водах, их основные массы и формы проявления заключены в твердой фазе земной коры, поэтому литосфера всегда будет служить основным источником для их получения. Только в отдельных геохимических типах подземных вод некоторые из этих элементов способны концентрироваться в промышленных содержаниях. К таким геохимическим типам подземных вод относятся кислые рудничные и термальные воды, содержащие высокие концентрации меди, цинка, урана. Именно эти воды в настоящее время пытаются использовать, правда, в ограниченных масштабах, для получения названных элементов, но в общем балансе сырьевых ресурсов этих элементов подземная гидросфера всегда будет иметь минимальную значимость.

13.3. Геохимия элементов, используемых в промышленных водах

13.3.1. Литий, рубидий, цезий

Это типичные катионогенные элементы. Степень их катионогенности увеличивается в соответствии с уменьшением электроотрицательности элементов (в кДж/моль): $\text{Li}_{523} < \text{Na}_{495} < \text{K}_{419} < \text{Rb}_{406} < \text{Cs}_{377}$.

Содержание щелочных элементов в океанической воде составляет, мг/л: Li 0,15–0,2; Na 10354–10500; K 380–387,5; Rb 0,12–0,2; Cs 0,0003, а величины

отношений следующие: Na/K 27; K/Rb 1900. В океане, по данным Т.Ф. Войко (1969), 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 терригенными породами.

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 существует несколько геохимических типов подземных вод, которые содержат максимальные концентрации редких щелочных элементов. Такими типами подземных вод являются: внутрисолевые и подсолевые рассолы галогенных формаций; рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин.

Надсолевые хлоридно-натриевые рассолы галогенных формаций, формирующиеся в результате растворения пород, из всего набора щелочных элементов содержат только высокую концентрацию натрия (при $M > 300$ г/л обычное содержание натрия в этих рассолах составляет >100 г/л). Но даже при растворении пород калийных галогенных формаций содержания калия в этих рассолах не превышает 2–3 г/л, а содержание лития, рубидия и цезия минимальны. Детальные исследования геохимии надсолевых инфильтрационных рассолов самых различных геологических структур показали, что содержание лития в них не превышает 5 мг/л, рубидия 2,5 мг/л, цезия 0,5 мг/л. Таких концентраций редких щелочных элементов в рассолах недостаточно 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. 13.2). Максимальное содержание лития в них приближается к 700 мг/л, рубидия – к 100 мг/л (но иногда его содержание еще больше), цезия – к 10 мг/л. При этом максимальное увеличение концентраций 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 высококальциевых рассолов в районах распространения 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 и концентрации в них калия, кальция, магния. Поэтому максимальные концентрации редких щелочных элементов приурочены к наиболее метаморфизованным рассолам, обладающими максимальными содержаниями Ca (>100 г/л), K (>10 г/л) и минимальными значениями отношения Na/K (<1–10). Важная особенность наиболее минерализованных внутрисолевых рассолов – низкие величины отношений 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 в альпийской зоне складчатости обнаружены содержания, мг/л: Li 80–210; Rb 10–50; Cs 1–4. Воды с такими концентрациями редких щелочных элементов формируются преимущественно в терригенных песчано-глинистых породах. Эти

Компоненты	Надсолевые рассолы галогенных формаций		Внутри- и подсолевые рассолы галогенных формаций				Угле кислые и термальные воды*	
	галитовые	калийные	Бассейн Парадокс (США)*	Южный Гарц (цехштейн)	Стасфурт (цехштейн)	Солтой-Си (США)	Эль-Гатто (Чили)	Арма (Япония)
Li ⁺	-	15,0	500	340	100	320	45	55,8
Rb ⁺	-	<1	700	22	73	100	0,6	3,5
Cs ⁺	-	<0,5	-	-	-	20	17,3	2,5
Na ⁺	119370	131818	140484	14220	24390	54000	4890	20533
K ⁺	290	2000	41957	27370	54550	23800	840	4664
Mg ²⁺	190	850	47789	80480	93110	100	0,08	40,1
Ca ²⁺	1360	1400	76176	540	1270	40000	211	-
Sr ²⁺	-	60,0	1300	9,7	10	-	-	2,1
Cl ⁻	184220	206000	259106	127290	338020	184000	8870	43790
Br	114	109	6100	4890	3280	700	-	54,8
I	He обн.	He обн.	450	6,5	-	-	-	0,9
B	He обн.	30	20000	1470	27	525	203	586
SO ₄ ²⁻	4100	5450	7400	5580	30970	10	290	He обн.
HCO ₃ ⁻	38	134	1600	-	-	-	-	595
Na/K	411,6	65,9	3,3	0,52	0,45	2,27	5,8	4,4
K/Rb	-	-	59,9	1244	747	238	1400	1332,6
K/Cs	-	-	-	-	-	1190	48,5	1865,6
Cl/Br	1616	1889,9	42,5	26,0	103,0	26,29	-	799,1
T, °C	-	11,5	До 100	-	-	340	150-260	94
Общая минерализация	310	347587	439009	406480	542310	332000	15100	76100
pH	7,6	7,2	5-7	-	-	5,5	7,15	5,8
Формула химического состава	Cl ₉₈ SO ₄ 1,6 M ₃₁₀ (Na+K)98,5	Cl ₁₉₈ M ₃₄₈ (Na+K)98						M _{76,1} Cl ₁₉₉ (Na+K)73

* В миллиграммах на килограмм.

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 поясов краевых прогибов и межгорных впадин в альпийской зоне, максимальные содержания рубидия и цезия приурочены к подземным водам структур, имеющих максимальные значения геотермического градиента и вследствие этого повышенные содержания CO₂ в газовом составе и HCO₃⁻ в общем химическом составе. Классическим примером таких структур является Восточно-Предкавказский артезианский бассейн.

Существуют 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 °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 сохраняются в растворе. Натрий осаждается на галитовой стадии сгущения ($M = 270 \div 320$ 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, выполненных И.К. Жеребцовой, Н.Н. Волковой (1966), Т.В. Галаховской (1967), 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.

Поэтому при установлении происхождения высоких концентраций редких щелочных элементов в подземных водах возможны следующие альтернативы: если источником этих элементов были морские воды, то необходимо допустить, что эти воды имели большие исходные концентрации редких щелочных элементов; если же этого не было, то причиной дополнительных высоких концентраций редких щелочных элементов является массоперенос в системе порода-вода (растворение, выщелачивание, ионный обмен).

В свете современных представлений о формировании седиментационных рассолов считается, 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 чего 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 отмечено тяготение таких рассолов к металлогеническим провинциям, специализированным на редкие щелочные элементы (т.е. породы в этих провинциях обогащены этими элементами). В областях питания гидрогеологических структур, содержащих такие рассолы, часто 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 температуре и давлении.

Мы рассмотрели геохимию редких щелочных элементов в рассольных подземных водах таких геологических структур, запасы которых могут удовлетворять требованиям их использования в промышленных целях. Отметим, что существуют и другие генетические и геохимические типы подземных вод с

высокими содержаниями редких щелочных элементов, к ним прежде всего относятся углекислые (особенно термальные) воды горно-складчатых геосинклинальных областей. Концентрации лития, рубидия и цезия в них могут быть весьма значительны (табл. 13.2). Происхождение высоких концентраций редких щелочных элементов в таких углекислых водах связано с взаимодействиями в системе вода–порода в условиях высоких значений теплового потока. Такие углекислые воды с высокими содержаниями редких щелочных элементов особенно распространены в пределах структур Кавказа, за рубежом – в пределах западных штатов США, Японии. Генетические основы формирования углекислых хлоридных вод с высокими концентрациями лития, рубидия, цезия на примере Большого и Малого Кавказа рассмотрены в работе [Крайнов и др., 1973].

13.3.2. Бром

Бром – типичный анионогенный элемент, характеризующийся очень высокой растворимостью его соединений с основными катионами химического состава подземных вод (см. табл. 6.1).

Основным концентратором 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 с процессами галогенеза. Среднее содержание брома в океанической воде составляет приблизительно 65 мг/л при величине отношения Cl/Br , равной 293–300. В зависимости от геологической истории морских бассейнов содержание брома в их водах может 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 их 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 соосаждаясь с хлоридами, поскольку $r_{Cl^-} = 1,81 \cdot 10^{-8}$ см, $r_{Br^-} = 1,96 \cdot 10^{-8}$ см.

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 так, что в твердую фазу его осаждается постоянно меньше, чем остается в растворе. Поэтому, несмотря на соосаждение с

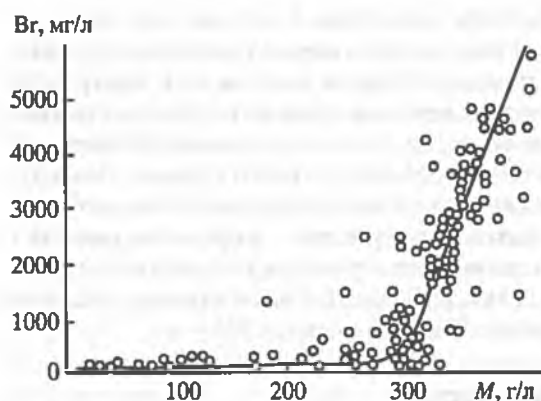


Рис. 13.1. Зависимость содержания брома от минерализации рассолов Припятской впадины, по [Кудельский и др., 1970]

хлоридами, содержание брома в растворах при концентрировании увеличивается. В результате содержание брома в природных водах является функцией их минерализации (рис. 13.1).

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, содержание брома возрастает в ряду: галит < сильвин < карналлит < бишофит (табл. 13.3). Коэффициент распределения брома в системе соль–вода, по данным М.Г. Валяшко, равен: для 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, 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. 13.2) и при дальнейшем концентрировании рассола достигает 40. Так, величина $\text{Br} \cdot 10^3/\text{Cl}$ в рассолах Мертвого моря достигает 30 (содержание брома 1,4–5,9 г/л, минерализация 276–310 г/л), в межкристалльных рассолах Кара-Богаз-Гола оно равно 8 (содержание брома 1,4 г/л). В связи с возрастанием бром-хлорных отношений хлориды, образующиеся на более поз-

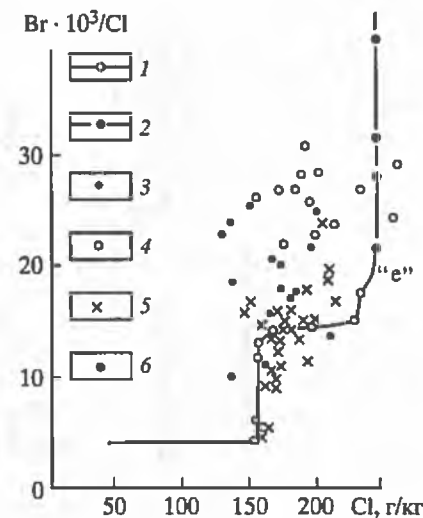
Таблица 13.3

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

Рис. 13.2. Изменение бром-хлорного отношения в процессе испарительного концентрирования морской воды, по [Валяшко, 1956, 1965]

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



дних стадиях кристаллизации, имеют более высокие значения этих отношений по сравнению с хлоридами ранних стадий (от 0,1 и в галите до 22,0 в бишофите).

Диапазон содержания брома в подземных водах очень велик – от 0,001 мг/л в маломинерализованных грунтовых водах до 10000 мг/л и более в высокоминерализованных (>550 г/л) внутрисолевых рассолах галогенных формаций.

Маломинерализованные воды верхних горизонтов земной коры имеют значительный дефицит брома, его содержание в этих водах в $n \cdot 10$ 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 содержание брома в $n \cdot 1000$ раз превышает его среднее содержание 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 (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 максимальным содержанием брома имеют Cl-Mg , Cl-Mg-Ca , Cl-Ca-Na состав (табл. 13.4). Первичной основой таких рассолов является морская вода, испытавшая испарительное концентрирование. Возрастание концентрации брома и бром-хлорных отношений в таких рассолах в целом соответствует динамике их изменений, которая получена при экспериментальном концентрировании морских вод, проведенных в 60-х годах прошлого века М.Г. Валяшко, А.И. Поливановой и И.К. Жеребцовой (1956, 1965, 1976). Максимум увеличения содержания брома в рассолах происходит при минерализации свыше 270–320 г/л, соответствующей началу кристаллизации галита и изменению геохимического типа подземных вод от Cl-Na-Mg к Cl-Mg-Na и Cl-Ca-Na (рис. 13.1).

Вместе с тем содержание брома во внутри- и подсолевых рассолах не всегда соответствует его содержанию, которое получено при экспериментальном концентрировании морских вод на тех же стадиях сгущения. Так, максимальное содержание брома, известное в концентрированных Cl-Mg , Cl-Mg-Na , Cl-Mg-Ca , Cl-Ca-Mg , Cl-Ca-Na подземных рассолах (до 15 г/л и более), может превышать таковые, полученные экспериментально при сгущении морских вод. Это связано с постседиментационным преобразованием солей (с диагенетическими процессами, перекристаллизацией и т.д.), в результате которого соли очищаются от изоморфных примесей, а рассолы получают дополнительные (избыточные

Таблица 13.4

Химический состав внутри- и подсолевых рассолов с высоким содержанием брома, мг/л

Компоненты	Припятский бассейн, D	Северо-Прикарпатский бассейн, P ₁	Ангара-Ленский бассейн, E ₁	Якутский бассейн, E ₁	Северо-Американская платформа, S, скв. Бей-Сити
NH ₄ ⁺	—	—	1238	—	—
Na ⁺	15898	1966	4710	24710	21
K ⁺	7229	552	15770	3890	21362
Mg ²⁺	21803	119000	15080	9780	7200
Ca ²⁺	95139	2400	154600	97720	206300
Si ²⁺	—	—	4070	—	—
Cl ⁻	261966	305975	33340	240700	403200
Br ⁻	6407	8500	8810	4610	3500
I ⁻	91,2	25	—	—	—
SO ₄ ²⁻	84,0	не обн	—	11	—
HCO ₃ ⁻	137,0	1305	1280	500	1268
Cl/Br	40,9	36,0	37,8	52,2	115,2
pH	—	3,8	4,5	6,9	3,95
Формула химического состава	M ₄₁₀ Cl ₁₉₉ (Na+K)10Mn25Ca66	M _{429,5} Cl ₁₉₉ Mg ₉₈	M ₅₃₅ Cl ₁₉₉ Ca ₈₁ Mg ₁₃	M ₃₈₂ Cl ₁₉₉ Ca ₇₁ Mg ₁₂ (Na+K)17	M ₆₄₂ Cl ₁₉₉ Ca ₉₀ Mg ₅ K ₅

для данной стадии сгущения) массы брома. Дополнительным источником брома для седиментогенных рассолов служит также органическое вещество морского происхождения, концентрирующее в процессе седиментогенеза бром и отдающее его на диа- и катагенетической стадиях геохимических преобразований. В то же время в крепких рассолах (>500 г/л) известно содержание брома меньше того, которое получено 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 (0,0и г/л) и имеют минимальные бром-хлорные отношения ($\text{Br} \cdot 10^3/\text{Cl} < 1$, $\text{Cl}/\text{Br} > 1000$). Это соответствует минимальному содержанию брома в галите ($< 0,1\%$) и величине $\text{Br}/10^3 \cdot \text{Cl}$ в них ($< 0,1$ -и). При растворении калийных солей, имеющих большие концентрации брома (табл. 13.3) и высокие значения бром-хлорных отношений, формируются Cl-Na рассолы с более высоким содержанием брома (но меньше 1 г/л), а также повышенным (до 5) бром-хлорным отношением. Для таких рассолов характерны высокие (>10) величины отношения K/Br , 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 содержание брома резко снижается. Поэтому подземные воды, имеющие минерализацию менее 270 г/л, обычно содержат менее 1 г/л брома.

13.3.3. Йод

Йод – анионогенный элемент с ярко выраженными биофильными свойствами. Соединения йода с главными катионами химического состава подземных вод, как и соединения брома, хорошо растворимы, поэтому йод может концентрироваться в подземных водах в очень высоких содержаниях.

Максимальное (1400 мг/л) содержание йода известно в подземных водах США; в нашей стране – в рассолах триасово-юрских отложений Устюрта (773 мг/л) и в соленых водах меловых и миоценовых отложений Копетдага (470 мг/л) (табл. 13.5). Кондиции на йод в промышленных водах составляют более 10 мг/л.

Подземные воды с высоким содержанием йода могут быть приурочены к различным геологическим структурам, но чаще они формируются в краевых прогибах и межгорных впадинах с высоким значением тепловых потоков. Эти воды имеют различную минерализацию, причем не обязательно самую высокую. Так, известные йодные воды бассейна Канто в Японии (содержание йода до 150 мг/л) имеют минерализацию 20–22 г/л. Но в то же время высокое содержание йода известно 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. Соответственно разнообразен и химический состав подземных вод с высоким содержанием йода. Это не только Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na метаморфизованные рассолы, но и относительно мало-минерализованные ($M < 35$ г/л) Cl-Na воды с высокой концентрацией HCO_3^- и щелочной реакцией. Такие воды широко распространены в нефтегазоносных структурах альпийской зоны складчатости.

Таблица 13.5

Химический состав подземных вод с высоким содержанием йода, мг/л [Кудельский, 1976]

Компоненты	Южный Канго, Мобара (Япония), N ₂	Западный Копетдаг (пл. Куйляр), K ₂	Восточная Туркмения (пл. Шарайлы), J	Устюрт (пл. Агын), T-J
Na ⁺ + K ⁺	-	9722	31073	25233
Ca ²⁺	200	471	106316	12520
Mg ²⁺	510	249	15280	970
NH ₄ ⁺	278	1,7	-	-
HCO ₃ ⁻	1226	354	732	85
Cl ⁻	19330	16347	269800	62490
SO ₄ ²⁻	-	-	-	956
I ⁻	142,6	470	100	773
Br ⁻	156	98	460	170
pH	7,8	6,7	-	5,2
Формула химического состава	$M_{21,8} \frac{Cl 197 HCO_3 3}{Mg 62 NH_4 23 Ca 15}$	$M_{27,4} \frac{Cl 198 HCO_3 111}{Na 89 Ca 6 Mg 5}$	$M_{417} \frac{Cl 199,5 HCO_3 0,5}{Ca 67 Na 17 Mg 16}$	$M_{111} \frac{Cl 19911}{Na 60 Ca 35 Mg 5}$

Таблица 13.5 (окончание)

Компоненты	Анадарко, (США), C ₂₋₃	Припятская впадина (пл. Речица), D ₂	Припятская впадина (пл. Сев. Доманосичи), D ₂	Днепровско-Донецкая впадина (Зачепиловская площадь), D
Na ⁺ + K ⁺	-	31669	49821	61592
Ca ²⁺	-	98846	94541	35384
Mg ²⁺	-	6070	8681	1420
NH ₄ ⁺	-	0,5	-	-
HCO ₃ ⁻	-	171	122	98
Cl ⁻	98000	239680	263235	161506
SO ₄ ²⁻	-	115	86	198
I ⁻	1400	170	223	146
Br ⁻	470	4545	5117	362
pH	-	5,4	4,8	-
Формула химического состава	$M_{165} \frac{Cl 19811 Br 0,05}{Ca 73 Na 20 Mg 7}$	$M_{376} \frac{Cl 198,5 Br 1 HCO_3 0,5}{Ca 73 Na 20 Mg 7}$	$M_{422} \frac{Cl 199 Br 1}{Ca 62 Na 28 Mg 10}$	$M_{260} \frac{Cl 1100}{Na 59 Ca 39 Mg 2}$

Формы йода в подземных водах разнообразны: молекулярная I_2 , ионная в виде йодида I^- и йодата IO_3^- и комплексная с органическим веществом $I...$ С. Молекулярная и ионная формы нахождения йода в воде зависят от pH: I_2 (кислая среда) и $I^- + IO_3^-$ (щелочная среда).

Рассмотрим причины увеличения содержания йода в подземных водах. Из разнообразия геохимических свойств подземных вод, содержащих высокие концентрации йода, следует, что они определяются скорее не условиями формирования определенных геохимических типов подземных вод (что, например, характерно для брома), а общими геохимическими условиями. Поэтому, механизм накопления йода при испарительном концентрировании морской воды не может быть использован. Во-первых, то содержание йода, которое можно получить при испарительном концентрировании морской воды, не соответствует высоким концентрациям, имеющимся в подземных водах (максимальная концентрация йода, полученная при испарительном концентрировании морской воды, не превышает 5,3 мг/л (табл. 8.3) 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 улетучивается¹. 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 служить 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 органоминерального комплекса пород переходит в подземный водный раствор? Этот вопрос окончательно еще не решен. Так, А.В. Кудельский (1976) связывает мобилизацию йода с суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями. Однако значение этого процесса (жесткого термолитиза) нельзя преувеличивать по следующим соображениям. Известно, что при воздействии на породу температуры от 20 до 220 °С 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 °С, P до 25 МПа), которые показали, что температуры до 150 °С достаточно 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 °С 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 высокой (>100 °С) температурой на фундаменте наблюдается уменьшение содержания йода с глубиной,

¹ Известно, что таким путем ежегодно из морских вод улетучивается и рассеивается 500 тыс. т йода.

в бассейнах, где температура на фундаменте не превышает 100 °С, содержание его с глубиной увеличивается.

Таким образом, признавая ведущую роль термоллиза в высвобождении 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 разной температуре. Есть основание полагать, что при указанных температурах преобладают органические формы выхода йода из пород, а при более высоких температурах – минеральные.

Таким образом, принципиальную схему формирования йодных подземных вод можно представить в следующем виде:

а) *сингенетическая стадия*, на которой происходят концентрирование йода из морской воды растительными и животными организмами и сорбция его глинистыми частицами ила (лучше всего монтмориллонитового типа);

б) *эпигенетическая стадия*, на которой йод переходит из пород в подземные воды; активизации этого процесса способствуют наличие в водах органических веществ, повышенная температура и др.

13.3.4. Бор

Бор – элемент пока только в ограниченной степени извлекаемый из природных вод, но перспективы его извлечения из них чрезвычайно велики. Это определяется общими геохимическими свойствами бора, формирующими его способность накапливаться в подземных водах до чрезвычайно высоких концентраций.

Бор – типичный анионогенный элемент с широким диапазоном геохимических условий накопления в подземных водах. Высокие концентрации бора ($n \cdot 10 - n \cdot 100$ мг/л) известны по всему гидрогеохимическому разрезу – от грунтовых вод до самых глубоких горизонтов артезианских бассейнов, причины этого кроются в геохимических и физико-химических свойствах бора.

1. Среднее содержание бора в породах земной коры значительно – $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ [Виноградов, 1962; Ярошевский, 2006], но в осадочных породах оно возрастает до $0,0n+0,н\%$, при этом его максимальное содержание выявлено в мелкодисперсных фракциях пород (в глинах, глинистых сланцах и пр.). Бороносность глин зависит от размера их фракции (чем меньше фракция, тем больше бора) и солёности воды бассейна, в котором они формировались (чем больше солёность, тем больше бора содержат глины). Поэтому максимальную бороносность (до $0,н\%$) имеют глины лагунных фаций.

2. Основные состояния бора в подземных водах – борокислородные соединения (борные кислоты и их анионы). Ортоборная кислота – труднодиссоциирующее соединение ($K_1 = 5 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-14}$). Степень ее диссоциации возрастает при увеличении pH ($>7-8$) подземных вод (табл. 13.6) и их хлоридности.

Из данных табл. 13.6 видно, что появление анионов ортоборной кислоты возможно только в щелочных водах.

Полимеризация ортоборной кислоты при высокой концентрации бора приводит к образованию тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$, которая образуется в щелочных водах при более высоких концентрациях бора. Ее образование связано с эндотермическим процессом полимеризации ортоборной кислоты: $4H_3BO_3 - 5H_2O \leftrightarrow H_2B_4O_7$. Эта кислота значительно сильнее, чем ортоборная ($K_1 = 9,7 \cdot 10^{-8}$). Детальные исследования форм нахождения бора в растворах с его высокими концентрациями проведены М.Г. Валяшко и Е.В. Власовой (1966, 1967).

Таблица 13.6

**Форма нахождения производных ортоборной кислоты в водах
в зависимости от их рН**

Форма	рН						
	4	5	6	7	8	9	10
H_3BO_3	>99	>99	>99	>99	94	64	15
$H_2BO_3^-$	-	-	-	<1	6	35	82
HBO_3^{2-}	-	-	-	-	<1	<1	2
BO_3^{3-}	-	-	-	-	-	-	<1

Ими прослежена эволюция борокислородных соединений в равновесных системах $Me_2O-B_2O_3-H_2O$ и показана значительная устойчивость тетраборатов в широком диапазоне рН. Ранее М.Г. Валяшко и Г.К. Годе (1960) показали, что увеличение температуры вод ведет к упрощению боратных комплексов, поэтому тетраборная кислота при температуре 100 °С деполимеризуется с образованием простейшей ортоборной кислоты.

Среди других возможных форм миграции бора в природных водах отметим некоторые его комплексные соединения, в первую очередь с фтором и органическим веществом. Известно, что в системе, содержащей бор и фтор, возможно образование борфторных комплексов BF_4 , $BF_3(OH)^-$, $BF_2(OH)$. Образование комплексного аниона BF_4 характерно для кислых вод, при увеличении рН он гидролизуется.

Экспериментально установлено также, что среди состояний бора в подземных водах важное значение имеют его соединения с органическими веществами, эта часть состояний бора в водах не определяется обычными аналитическими методами. Поэтому для суммарного определения количества бора в подземных водах необходимо разрушение его соединений с органическими веществами, а результаты определения бора в подземных водах без учета его органических соединений не могут быть достоверными [Крайнов и др., 1978].

3. Бораты натрия являются хорошо растворимыми соединениями (растворимость $Na_2B_4O_7$ при 20 °С составляет около 25 г/кг), бораты кальция менее растворимы (произведение растворимости варьирует от 10^{-5} до 10^{-6}). Известно, что бораты кальция растворяются по диффузионно-кинетическому механизму, растворение является инконгруэнтным (процесс растворения лимитируется образованием $CaCO_3$ на поверхности боратов).

Скорость растворения боратов возрастает в присутствии многовалентных катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.) – сильных комплексообразователей и анионов, образующих с кальцием устойчивые комплексные соединения (CO_3^{2-} и др.). Эти катионы и анионы путем образования растворимых комплексных соединений способствуют оттоку продуктов растворения. В связи с этим скорость растворения боратов в природных водах всегда больше их скорости растворения в воде. Растворение боратов осложняется их гидролизом ($MgHBO_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_3BO_3$), углекислотным разложением ($MgHBO_3 + H_2CO_3 = MgCO_3 + H_3BO_3$). Образующаяся в результате этих процессов ортоборная кислота хорошо растворима (ее растворимость при 20 °С достигает 48,7 г/кг). Взаимодействие подземных вод с боратами приводит к увеличению в них содержания бора до $n \cdot 100$ мг/л.

Важный фактор, направляющий процесс растворения боратов, — температура. А.Б. Здановский и Е.И. Ляховская (1959) отмечают значительное увеличение растворимости большинства боратов с ростом температуры раствора.

4. Значительная растворимость H_3BO_3 , $H_2B_4O_7$, а также соединений их анионов с натрием определяют способность бора накапливаться в природных водах при их испарительном концентрировании. При испарительном концентрировании морских вод бор, частично соосаждаясь лишь с карбонатами и сульфатами кальция (содержание бора в них может достигать 0,0n%), остается в растворах и концентрируется в них вплоть до эвтонической стадии. Содержание бора в морской воде составляет 2–10 мг/л при отношении $B/Cl \cdot 10^4$ равном 2–4. До стадии садки галита содержание бора возрастает до 50–80 мг/л ($B/Cl \cdot 10^4$ до 4–4,5). С галитом бор не осаждается, поэтому каменная соль содержит минимальные (<0,001%) концентрации бора.

После садки галита содержание бора резко возрастает и достигает 400–900 мг/л, а отношение $B/Cl \cdot 10^4$ увеличивается до 20 и более [Валяшко, 1965]. Осаждение бора при испарительном концентрировании морских вод происходит на стадии садки калийно-магнезиальных солей, поэтому такие соли содержат высокие концентрации бора (0, n–n%). В настоящее время наиболее яркое проявление процесса испарительного концентрирования бора можно наблюдать в содовых озерах аридной зоны, в питании которых участвуют бороносные подземные воды. Воды этих озер содержат $n \cdot 100 + n \cdot 1000$ мг/л бора и принадлежат к карбонатному, по [Валяшко, 1962] типу. Они имеют высокие

концентрации HCO_3 и CO_3^{2-} , щелочную реакцию ($pH > 8$) и минимальное содержание кальция. Отношение $r(HCO_3 + CO_3)/r(Ca + Mg)$ в водах этих озер всегда более 1. Уникальные представители таких озер известны в аридной зоне в районах четвертичного тектоно-магматизма в США (оз. Серлз, $Cl-CO_3(SO_4)-Na$ состав, минерализация ~430 г/л, содержание бора 3–4 г/л) и в Тибете (содержание бора более 1 г/л); отношение $B/Cl \cdot 10^4$ в водах таких озер достигает 100–300. В соответствии со свойством бора накапливаться в водах при увеличении их минерализации его содержание определяется гидрогеохимической зональностью подземных вод. Для грунтовых вод это выражается в увеличении содержания бора от маломинерализованных вод зоны выщелачивания (<0,01 мг/л) к наиболее минерализованным водам аридных ландшафтов зоны континентального засоления ($n \cdot 10$ мг/л). Накопление бора в грунтовых водах аридной зоны и последующее его осаждение из них приводят к так называемому борному засолению в отдельных бессточных районах аридной зоны. Такое борное засоление известно в Прикаспии и Средней Азии.

Высокой растворимостью соединений бора определяется формирование и сохранение его высокой концентрации в минерализованных подземных водах в глубоких структурах земной коры. Такими водами являются углекислые воды альпийской зоны складчатости, минерализованные воды и рассолы артезианских бассейнов альпийских краевых прогибов и межгорных впадин, внутрисолевые и подсолевые рассолы древних платформ, содержащих галогенные формации.

Углекислые воды альпийской зоны складчатости. Такие воды при небольшой минерализации (обычно <35 г/л) могут иметь содержание бора до 700–1000 мг/л (табл. 13.7). В высокобороносных углекислых водах существует парагенезис бор–хлор. Эти воды обычно имеют $HCO_3-Cl-Na$ и $Cl-HCO_3-Na$ состав, при этом степень корреляции в системе хлор–бор возрастает по мере увеличения хлоридности углекислых вод. Детальное рассмотрение генетических процессов формирования наиболее бороносных углекислых вод приведено в специальной

работе [Крайнов и др., 1978]. Высокоборноносные углекислые воды формируются в структурах Большого и Малого Кавказа, Турции, Ирана, Тибета, Западных штатов США. Соединениями, лимитирующими возрастание содержания бора в углекислых водах с минерализацией < 35 г/л, являются бораты кальция (ПР = 10^{-5} - 10^{-6}). Это означает, что предел его концентрации в кальцийсодержащих (< 300 мг/л) углекислых водах составляет около 500–1000 мг/л. Бóльшее содержание бора может быть только в бескальциевых и малокальциевых ($Ca < 100$ мг/л) водах. Высокоборноносные углекислые воды имеют ряд геохимических особенностей, выделяющих их из общей массы углекислых вод: высокая концентрация калия при очень низких значениях отношения Na/K, соизмеримых с Na/K отношениями в рудообразующих включениях минералов рудных месторождений (3–10), а также высокие содержания лития, рубидия, цезия при малых отношениях K/Rb и K/Cs (рис. 13.3).

В газовом составе углекислых борноносных вод помимо углекислоты в значительном количестве часто присутствует метан, при этом между борноносностью углекислых вод и количеством в них метана часто существует прямая связь – с ростом содержания метана в газовом составе содержание бора увеличивается.

Распространение углекислых борноносных вод и их геохимические особенности контролируются литолого-геохимическими свойствами пород. Эти воды формируются в структурах, сложенных осадочными (преимущественно песчано-сланцевыми и терригенно-карбонатными) породами. В территориальном и временном отношении области формирования высокоборноносных вод тяготеют к галогенным формациям или эпохам образования таких формаций. По степени борноносности углекислых вод вмещающие их породы образуют следующий ряд: песчано-сланцевые породы районов галогенных формаций → песчано-сланце-

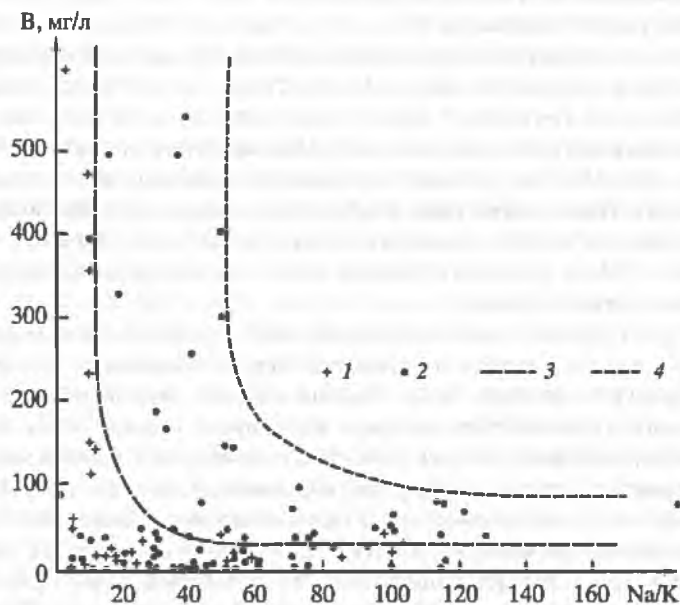


Рис. 13.3. Содержание бора и Na/K отношение в углекислых водах Большого Кавказа

Углекислые воды: 1 - метаморфизованных и кристаллических пород (AR + PZ); 2 - песчано-сланцевых и карбонатных пород (J₁-K) бассейнов Северного и Южного склонов. Линии, характеризующие связи B-Na/K: 3 - в породах AR + PZ; 4 - в породах J₁-K

вые породы → карбонатные породы. Этот ряд соответствует изменению среднего содержания бора в породах.

В связи с этим в каждой гидрогеологической структуре существуют определенные литолого-геохимические комплексы, к которым приурочены наиболее бороносные углекислые воды. В структурах Большого Кавказа к таким комплексам относятся серии песчано-сланцевых пород нижней-средней юры, в структурах Малого Кавказа – породы галогенной формации миоцена. Последний комплекс вообще имеет чрезвычайно большое значение в формировании углекислых бороносных вод всего Средиземноморского пояса, с ним связано формирование бороносных вод многих структур Апеннин, Турции, Ирана. В свою очередь в каждой структуре и в каждом водоносном комплексе наиболее бороносными являются $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ углекислые воды нижних гидрогеохимических зон.

Структуры, в которых формируются углекислые бороносные воды, обычно характеризуются высокой напряженностью теплового поля (геотермический градиент более $3\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ м}$). Наиболее бороносные воды обычно приурочены к участкам с максимальными значениями этих параметров, это выражается, в частности, в тяготении бороносных вод к зонам глубинных разломов или к очагам позднечетвертичного и современного магматизма.

Высокая концентрация бора в углекислых водах и его распределение в зависимости от литолого-геохимических особенностей водовмещающих пород наиболее удовлетворительно объясняются с позиций процессов в системе вода-газ-порода в условиях высоких температуры и давления. Такими процессами являются: а) выщелачивание, происходящее при малой фильтрационной проницаемости пород по внутридиффузионной кинетике и интенсифицирующееся при увеличении температуры; б) термометаморфическая отгонка бора из пород в присутствии CO_2 .

В.В. Красивцева (1968) установила, что при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ с водяным паром в присутствии CO_2 отгоняется до 80% бора, содержащегося в осадочной породе, при этом с увеличением температуры увеличивается и выход бора из пород. Термометаморфизм осадочных пород определяет парагенезис $\text{B-CO}_2\text{-CH}_4$, что и наблюдается в углекислых водах. Эти положения об источнике бора в углекислых водах согласуются с установленным Г. Хардером (1965) уменьшением содержания бора в осадочных породах по мере их метаморфизации.

Переход бора из пород в воду при высокой температуре увеличивается в условиях хлоридно-натриевых сред. Экспериментально установлено, что по степени извлекаемости бора из осадочных пород растворы различного химического состава располагаются в следующий ряд: $\text{NaCl} > \text{NaHCO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. Таким образом, для формирования высокобороносных углекислых вод необходимы мощный источник бора в породах, высокий геотермический градиент в структурах и формирование в них вод хлоридного состава. Так, в Лардерелло (Тоскана) – классическом районе бороносных эксгаляций и углекислых вод – имеется мощная эвапоритовая толща, на которую действует сильное тепловое поле (градиент $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ м}$), а формирование бороносных терм определяется отгоном бора из этой толщи. Сочетание обогащенных бором пород и мощного теплового поля – общее свойство большинства районов, где распространены углекислые бороносные воды (Салфер Бэнк и Солтон-Си в США, Ньява в Новой Зеландии, Пуга в Тибете, Тузлы и Ольты в Турции и др.).

Общность геолого-исторических, геохимических, геотермических, гидрогеологических условий структур земной коры определяет формирование гидроге-

Таблица 13.7

Химический состав углекислых бороносных вод

Компоненты и показатели	Западные штаты США		Новая Зеландия	Япония	Сахалин
	Сальфер-Бэнк	Солтон-Си	Ньява	Арима	Синегорский
	песчано-сланцевые породы францисканской серии	галогенно-осадочные породы	песчано-сланцевые и карбонатные породы	вулканогенно-осадочные породы	песчано-сланцевые породы
	ppm		мг/л		
T°C	57	>340	230	94	7
NH ₄ ⁺	507	—	—	46	55,5
Na ⁺	1550	54000	950	20533	6566,3
K ⁺	50	23800	80	4664	124,8
Mg ²⁺	не обн.	100	{	40,1	208
Ca ²⁺	11	40000	{ 28	4069	260
Cl ⁻	741	184000	1625	43790	6195,1
SO ₄ ²⁻	119	10	17	не обн.	36,0
HCO ₃ ⁻	3830	—	85	595	8944,0
B	720	—	1200	586	572,5
Br	3	500	2,5	54,8	31,9
I	1,4	700	—	0,9	12,8
As	3,0	—	—	—	60,0
Битумы	—	—	—	—	—
Формула химического состава	M _{7,6} $\frac{\text{HCO}_3 73 \text{Cl} 25}{(\text{Na} + \text{K}) 70,6}$	M ₃₀₃ $\frac{\text{Cl} 199}{(\text{Na} + \text{K}) 63 \text{Ca} 36}$	M _{4,0} $\frac{\text{Cl} 96}{(\text{Na} + \text{K}) 97}$	M _{76,1} $\frac{\text{Cl} 199}{(\text{Na} + \text{K}) 83}$	M ₂₅ $\frac{\text{Cl} 54 \text{HCO}_3 46}{(\text{Na} + \text{K}) 89 \text{Mg} 5}$

Компоненты и показатели	Малый Кавказ		Большой Кавказ	
	Двин	Азатаван	Кароби	Уцера
	песчано-сланцевые и галогенные породы	песчано-сланцевые и галогенные породы	гранитоиды вблизи контакта с песчано-сланцевыми породами	песчано-сланцевые породы
	мг/л			
T°C	18	42	8	8
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	11270	11470	1400	4380
K ⁺	750	200	171	120
Mg ²⁺	156	89	95	185
Ca ²⁺	207	738	315	150
Cl ⁻	10778	18000	2010	605
SO ₄ ²⁻	707	491	сл.	—
HCO ₃ ⁻	5787	2140	2305	12550
B	250–500	576	837	713
Br	42,8	60,4	—	—
I	6,0	13,4	—	—
As	1,0	120	—	—
Битумы	7,5	—	—	—
Формула химического состава	M _{30,7} $\frac{\text{Cl} 174}{(\text{Na} + \text{K}) 98}$	M _{33,9} $\frac{\text{Cl} 192 \text{HCO}_3 6}{(\text{Na} + \text{K}) 92 \text{Ca} 7}$	M _{6,9} $\frac{\text{Cl} 69 \text{HCO}_3 40}{(\text{Na} + \text{K}) 75}$	M _{19,0} $\frac{\text{HCO}_3 90 \text{Cl} 8}{(\text{Na} + \text{K}) 90 \text{Mg} 7}$

охимических провинций углекислых вод, обогащенных бором. Такими типичными провинциями углекислых бороносных вод являются Карпаты, Большой и Малый Кавказ, Апеннины, Турция, Иран, Тибет, а также западные штаты США, Кордильеры.

Хлоридные высококарбонатные минерализованные воды и рассолы краевых прогибов и межгорных впадин в альпийской зоне. Такие бороносные воды имеют $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ и Cl-Na состав при высокой концентрации HCO_3^- . Содержание бора в таких водах увеличивается до 200–1000 мг/л (табл. 13.8). Типичные представители бороносных рассолов известны в Восточно-Предкавказском, Предкарпатском (в румынской части), Предальпийском и других прогибах, а также в Куринской, Венгерской и других впадинах. В этих структурах наиболее бороносными являются воды в химическом составе которых $\text{HCO}_3^- + 2\text{mCO}_3^{2-} > 2\text{mCa}^{2+}$ при высокой концентрации CO_2 в газовом составе. Корреляция HCO_3^- –В определяет приуроченность высоких концентраций бора только к тем интервалам минерализации рассолов, в которых концентрация HCO_3^- максимальна. Поэтому в структурах альпийской системы, имеющих инверсионную гидрогеохимическую зональность, вышележащие Cl-Na-Ca рассолы содержат меньше бора, чем нижележащие менее минерализованные Cl-Na малокальциевые воды с высоким содержанием HCO_3^- . Классическими в этом отношении являются структуры восточной части Кавказа (Куринская впадина) и Западной Туркмении. В этих структурах содержание бора возрастает вниз по гидрогеохимическому разрезу при переходе от высокоминерализованных ($M \leq 250$ г/л) Cl-Na-Ca рассолов Сураханской и Сабунчинской свит (Куринская впадина) и бакинского, апшеронского, агкагыльского ярусов (Западная Туркмения) к менее минерализованным ($M = 28+35$ г/л) малокальциевым Cl-Na водам кирмакинской, подкирмакинской свит и красноцветной толщи, имеющим повышенную концентрацию HCO_3^- (до 1 г/л и более). Содержание бора при этом возрастает от 15–50 до 150–200 мг/л, а отношение $\text{V/Cl} \cdot 10^4$ увеличивается от 2–5 до 200. В таких рассолах высокое содержание бора находится в парагенезисе с большим содержанием калия (при снижении отношения Na/K до 20–30), лития ($n \cdot 10^{-n} \cdot 100$ мг/л), рубидия ($n \cdot 10$ мг/л), иногда цезия (n мг/л) и иода ($n \cdot 10$ мг/л).

Во многих структурах наблюдается отрицательная связь в системе В–Са, поэтому в малокальциевых водах всегда больше вероятность встретить высокое содержание бора (рис. 13.4). Типичными представителями бороносных вод краевых прогибов и межгорных впадин являются такие $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ воды грязевых вулканов, которые приурочены к очагам разгрузки крупных артезианских бассейнов нефтегазоносных структур. Они наиболее широко распространены в Предкавказском прогибе и Куринской межгорной впадине. Содержание бора в подземных водах грязевых вулканов составляет 600 мг/л и более и находится в парагенетической ассоциации с высокой концентрацией органических веществ. В газовом составе бороносных вод грязевых вулканов преобладают CO_2 (до 91%) и CH_4 (до 10%). Установлено, что наиболее бороносные воды грязевых вулканов формируются в обогащенных бором (до 0,0п%) породах. В свою очередь воды грязевых вулканов формируют так называемые месторождения бороносных сопочных брекчий, содержащих минералы бора: буру, улесит и др. Увеличение концентрации кальция вследствие малой растворимости боратов кальция является условием, неблагоприятным для накопления бора в рассолах, но вследствие большой степени закомплексованности компонентов рассолов отрицательное влияние кальция на бороносность рассолов не может быть определяющим. Более того,

в глубоких горизонтах отдельных прогибов высокоминерализованные Cl-Na-Ca рассолы могут иметь высокое ($n \cdot 100$ мг/л) содержание бора.

Содержание бора в рассолах краевых прогибов и межгорных впадин часто превышает таковое, полученное при испарительном концентрировании морской воды на аналогичных стадиях сгущения. Это характерно для относительно маломинерализованных Cl-Na гидрокарбонатных вод районов инверсионной зональности, содержание бора в них на 1–2 порядка превышает его содержание в соответствующих продуктах сгущения морских вод. Поэтому главными процессами, приводящими к обогащению таких вод бором, являются процессы взаимодействий в системе вода–порода, т.е. большое значение имеют содержание, распределение и формы нахождения бора в породах. При прочих равных условиях подземные воды, формирующиеся в породах с большим средним содержанием бора, содержат больше бора и имеют большие значения $B/Cl \cdot 10^4$ отношения.

Сочетание гидрогеохимической зональности и особенностей распределения бора в породах определяет наличие в каждой структуре горизонтов, воды которых максимально обогащены бором. Этим же определяется существование гидрогеохимических провинций, в пределах которых артезианские бассейны содержат рассолы с максимальными концентрациями бора. Пример такой гидрогеохимической провинции – система артезианских бассейнов в восточной части Кавказа (Восточно-Предкавказский бассейн, Куринская впадина), за рубежом – системы артезианских бассейнов, обрамляющих структуры Альп (Ломбардская впадина), Карпат (Предкарпатский прогиб, Трансильванская впадина). Формирование бороносных рассолов в отдельных структурах таких провинций тесно связано с их тепловым режимом. Максимальное содержание бора формируется в рассолах тех структур, которые имеют максимальные значения геотермического градиента (> 3 °C/100 м).

Седиментогенные внутрисолевые и подсолевые рассолы древних платформ, содержащих галогенные формации. Среди таких рассолов высокими концентрациями бора, как правило, характеризуются высокоминерализованные первичные седиментогенные рассолы Cl-Mg-Na и Cl-Mg-Ca состава, а также Cl-Ca-Na и Cl-Na-Ca метаморфизованные в породах рассолы (табл. 13.8). Это наиболее минерализованные рассолы седиментогенных структур земной коры, в которых бор обычно является типоморфным компонентом. Генетически они являются первичными Cl-Mg-Na рассолами испарительного концентрирования или их метаморфизованными в породах разностями, в которых магний был заменен на кальций.

Типичные представители таких бороносных рассолов имеются в кембрийских породах Ангаро-Ленского бассейна (содержание бора до 500 мг/л), в девонских – Припятского (до 350 мг/л), пермских – Волго-Уральского (до 650 мг/л), юрских – Бухаро-Каршинского (> 800 мг/л). За рубежом такие рассолы известны в пермских породах цехштейна (1470 мг/л), формации Парадокс в США (20 000 мг/кг). Высокое содержание бора в этих рассолах находится в парагенезисе с высокими содержаниями брома и стронция ($n \cdot 1000$ мг/л), калия (20000–40000 г/л) при отношении Na/K до 2–3, лития ($n \cdot 100$ мг/л), рубидия ($n \cdot 10$ мг/л). Концентрация бора в таких рассолах в общей совокупности внутрисолевых рассолов всегда увеличивается с ростом отношения rMg/rCa . Поэтому рассолы магниевого состава обычно имеют очень высокое содержание бора ($n \cdot 100 + n \cdot 1000$ мг/л). Метаморфизация рассолов магниевых в кальциевые чаще сопровождается уменьшением содержания бора, но в кальциевых рассолах можно также обнаружить любую концентрацию бора (от мг/л до г/л). Поэтому геохимия бора в рассолах галогенных формаций чрезвычайно сложна и разнообразна. Но статистическое

Компоненты и показатели	Малый Кавказ		Большой Кавказ	
	Двин	Азатаван	Кароби	Уцера
	песчано-сланцевые и галогенные породы	песчано-сланцевые и галогенные породы	гранитоиды вблизи контакта с песчано-сланцевыми породами	песчано-сланцевые породы
	мг/л			
Т°С	18	42	8	8
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	11270	11470	1400	4380
K ⁺	750	200	171	120
Mg ²⁺	156	89	95	185
Ca ²⁺	207	738	315	150
Cl ⁻	10778	18000	2010	605
SO ₄ ²⁻	707	491	сл.	—
HCO ₃ ⁻	5787	2140	2305	12550
B	250–500	576	837	713
Br	42,8	60,4	—	—
I	6,0	13,4	—	—
As	1,0	120	—	—
Битумы	7,5	—	—	—
Формула химического состава	$M_{30,7} \frac{Cl_{174}}{(Na+K)98}$	$M_{33,9} \frac{Cl_{192}HCO_3\ 6}{(Na+K)92\ Ca\ 7}$	$M_{6,9} \frac{Cl_{169}HCO_3\ 40}{(Na+K)75}$	$M_{19,0} \frac{HCO_3\ 90\ Cl_{18}}{(Na+K)90\ Mg\ 7}$

Компоненты и показатели химического состава	Cl-Mg, Cl-Mg-Ca, Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na рассолы древних платформ						
	Оренбургская обл., P ₁ kg, глубина 4663–4706 м	Прикаспийская впадина, Ташлы, P ₁ kg, глубина 825 м	Прикаспийская впадина, Челкар, P ₁ kg, глубина 850 м	Туркмения, гаурдакская свита, J km-1, глуб. 428–538 м	Бассейн Парадокс (США, Юта), глубина 1655–1658 м	Ангаро-Ленский бассейн, Шелонинская скважина, глубина 2510–2535 м	Мичиганский бассейн (США), глубина 1700 м
K	7502	16100	1966	25050	22000	14885	29070
Na	9150	11920	—	—	25500	—	11783
Mg	79825	79652	110000	68704	31350	43500	12868
Ca	2380	2278	2400	29043	55740	78000	97541
Cl	254785	258960	324300	289885	249300	287000	268736
Br	3820	2624	8500	1798	1612	—	3760
I	24	6,3	25	42	—	—	52
SO ₄	1098	494	—	98	23	192	52
HCO ₃	2616	—	—	738	—	1139	—
B	1384	629	620	830	1260	500	491
pH	5,2	—	—	—	6	4,5	5,5
Формула химического состава	$M_{363} \frac{Cl_{198}}{Mg\ 90\ Na\ 5}$	$M_{373} \frac{Cl_{199}}{Mg\ 85\ Na\ 9}$	$M_{448} \frac{Cl_{199}}{Mg\ 98}$	$M_{416} \frac{Cl_{199,8}}{Mg\ 69\ Ca\ 18}$	$M_{338} \frac{Cl_{199,7}}{Ca\ 40\ Mg\ 37}$	$M_{424} \frac{Cl_{199,7}}{Ca\ 48\ Mg\ 44}$	$M_{429} \frac{Cl_{199,4}}{Ca\ 69\ Mg\ 47}$

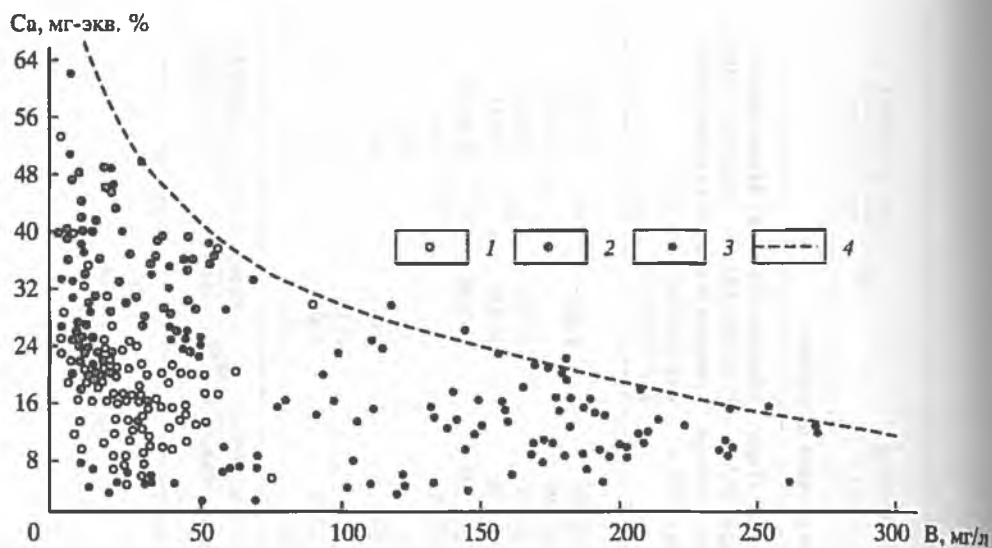


Рис. 13.4. Зависимость содержания бора от содержания кальция в рассолах Предуральского прогиба, по [Славянова, Галицин, 1974]

Содержание В и Са в подземных водах: 1 – карбона; 2 – девона; 3 – нижней перми; 4 – линия максимального содержания бора при данном содержании кальция

обобщение материалов по распространению бора в этих рассолах позволяет сделать следующие выводы.

1. Наиболее высокие средние содержания бора имеют Cl–Mg–Na, Cl–Mg–Ca и Cl–Mg рассолы с минерализацией более 320 г/л. По материалам Л.С. Балашова, средние содержания бора в таких рассолах (на основе сотен представительных анализов, собранных им по различным структурам) составляют:

	Минерализация, г/л	Среднее содержание бора, мг/л
Cl–Mg–Na	335	548
Cl–Mg–Ca	379	807
Cl–Mg	409	629

Именно в Cl–Mg–Na рассолах известно максимальное содержание бора в подземных водах, оно составляет 20 г/кг (бассейн Парадокс, США). Это означает, что наиболее вероятной первопричиной высоких концентраций бора во внутрисолевых и подсолевых рассолах является испарительное концентрирование морских вод. Этот вывод подтверждается рассчитанными нами коэффициентами корреляции В–Mg в седиментационных рассолах с различной минерализацией, коэффициенты корреляции остаются высокими и положительными, их значения достигают 0,7–0,9.

2. Концентрации бора в рассолах кальциевого типа значительно колеблется и может достигать сотен миллиграммов на литр. Так, по данным Л.С. Балашова, средние содержания бора в таких рассолах составляют:

	Минерализация, г/л	Среднее содержание бора, мг/л
Cl–Ca–Na	360	78
Cl–Ca–Mg	448	139

Снижение средних содержаний бора в кальциевых рассолах подтверждается и низкими или даже значимыми отрицательными коэффициентами корреляции между В и Са. Это означает, что во внутрисолевых и подсолевых рассолах, как и в других типах подземных вод, кальций является геохимическим антагонистом бора (рис. 13.4). Подчернем, что в то же время и в кальциевых рассолах могут существовать "прорывы" бора в сторону очень высоких концентраций (до 500 мг/л и более). Пока мы не знаем причин этого, их, видимо, надо искать в связях бора с органическими веществами.

3. Содержание бора в рассолах не всегда лимитируется теми его концентрациями, которые получены на соответствующей стадии экспериментального концентрирования морской воды. Эти концентрации могут быть значительно большими, в соответствии с этим значения $B/Cl \cdot 10^4$ в рассолах могут выходить далеко за пределы тех максимальных отношений, которые получены при испарительном концентрировании морской воды, это связано с взаимодействиями в системе рассол-порода. Последние интенсифицируются при увеличении геотермического градиента в структурах (бассейн Парадокс).

Региональная зональность распространения бороносных подземных вод в земной коре. Структурно-тектоническая зональность земной коры, общность геолого-исторических, геохимических, геотермических и гидрогеологических условий отдельных структур определяют наличие в земной коре поясов бороносных вод [Крайнов, 1973]. Так, в пределах Евразийского пояса Альпийской складчатой системы выделяются следующие зоны, различающиеся по степени бороносности подземных вод:

1) эвгеосинклиальная (внутренняя) зона, включающая структуры Апеннин, Малой Азии, Иранского нагорья, Малого Кавказа, Афганистана, Тибета. В этих регионах известны углекислые воды с содержанием бора до 500 мг/л и более. Все названные регионы являются крупными бороносными гидрогеохимическими провинциями. Вынос бора отдельными группами углекислых вод достигает нескольких десятков тонн в год. Во многих районах внутренней зоны углекислые воды формируют месторождения так называемых вулканогенно-осадочных боратов;

2) миевгеосинклиальная (внешняя) зона, включающая Пириней, Альпы, Карпаты, Крым, Большой Кавказ, Копет-Даг, Памир. Углекислые воды этих регионов характеризуются меньшими концентрациями бора. Бороносными гидрогеохимическими провинциями в этой зоне являются Большой Кавказ, Карпаты. В ряде регионов бороносные воды вообще не известны;

3) зона эпиплатформенного орогенеза, составляющая внешнее обрамление Альпийского пояса и включающая дислоцированные в альпийскую эпоху складчатости герцинские, киммерийские, ларамийские структуры. Углекислые воды этой зоны, даже минерализованные хлоридно-натриевые, содержат минимальную (<30 мг/л) концентрацию бора. Но входящие в состав этих геосинклиальных (особенно альпийских) поясов отрицательные структуры – краевые прогибы и межгорные впадины – обычно содержат соленые воды и рассолы с высокими (до 1000 мг/л и более) концентрациями бора. При этом вероятность обнаружения высокобороносных вод возрастает при наличии в структурах галогенных формаций (особенно калийных).

Мы рассмотрели геохимию редких щелочных элементов: брома, йода, бора в подземных водах с максимальными их концентрациями, но это не означает, что в качестве промышленных могут быть использованы только такие воды. Ценность подземных вод как промышленного сырья определяется не только концентра-

циями элементов, но и эксплуатационными ресурсами подземных вод, обеспечивающими рентабельность извлечения из них редких элементов. Технология извлечения 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 по мере развития технологии извлечения химических элементов из подземных вод кондиционные содержания элементов будут снижаться еще больше. Это означает, что в круг промышленных вод будут вводиться все новые геохимические типы подземных вод, в частности, такие подземные воды с повышенными концентрациями многих элементов на примере Предкавказских бассейнов рассмотрены в работе М.К. Курбанова (2000).

13.4. 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 их высоких концентраций (удовлетворяющих кондициям) (рис. 13.5).

Типичными примерами гидрогеохимических провинций потенциально промышленных вод являются:

1) структуры, содержащие галогенные формации; меж- и подсолевые рассолы таких структур содержат крупнейшие запасы лития, рубидия, цезия, калия, стронция, брома, бора, йода (Ангаро-Ленский и Припятский бассейны в России, 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 вод могут быть одновременно 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) относительно низкая технологичность вследствие значительной минерализации и высоких концентраций компонентов, мешающих технологическому процессу (кальций и др.).

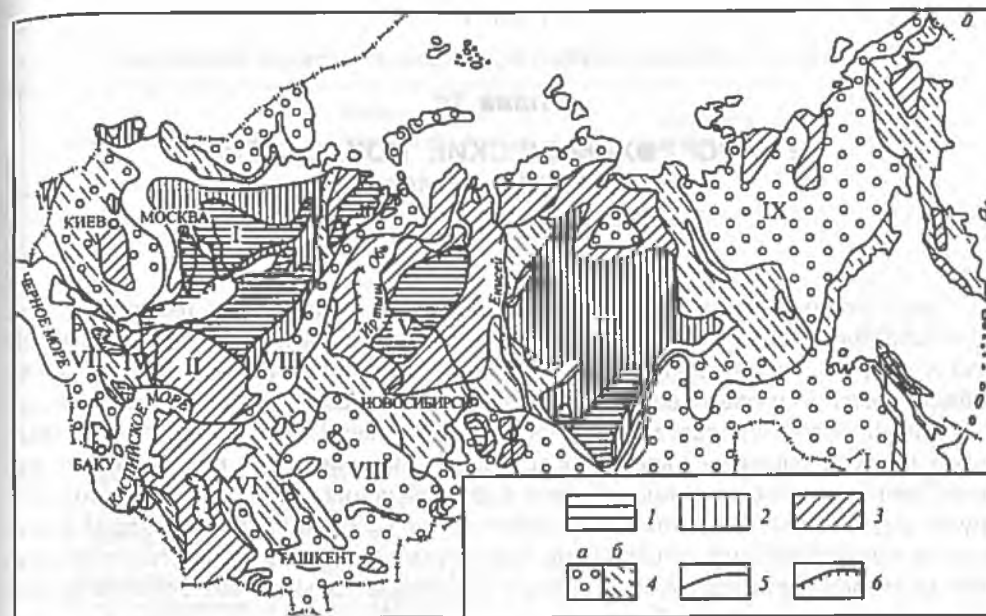


Рис. 13.5. Схематическая карта распространения и районирования промышленных подземных вод на территории бывш. СССР, по [Методы изучения..., 1986]

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, подбромных): 1 – весьма перспективные; 2 – перспективные; 3 – малоперспективные; 4 – неперспективные горно-складчатые области и щиты (а) и платформы (б); границы: 5 – провинций, 6 – месторождений промышленных вод

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 известно 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 менее значимы для структур краевых прогибов и межгорных впадин. Рассолы в них 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 >1000. При этом месторождения таких промышленных рассолов могут иметь значительные эксплуатационные ресурсы. Поэтому наиболее часто месторождения промышленных вод разведываются и эксплуатируются именно в пределах краевых прогибов и межгорных впадин.

Глава 14

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Гидрогеохимический метод поисков полезных ископаемых имеет длительную историю развития. С древних времен залежи соли искали по выходам соленых вод, но даже недавно 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 значительно расширилась, с его помощью ищут месторождения сульфидных, урановых и других руд, а также месторождения нефти и газа. Геохимические методы поисков рудных месторождений основаны на том положении, что 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 – техническое выражение этого рассеяния, так как он представляет собой не что иное как только аналитически фиксируемую часть объема рассеяния. Научно-методической основой использования *гидрогеохимических показателей нефтегазоносности* является существование тесной генетической связи между формированием геохимического облика подземных вод и процессами образования и разрушения залежей нефти и газа.

14.1. Геохимия важнейших химических элементов, используемых при гидрогеохимических поисках рудных месторождений

14.1.1. Бериллий

В районах бериллийсодержащих месторождений основными источниками бериллия для подземных вод являются: а) силикаты бериллия (берилл, берtrandит, фенакит, эвклаз и др.); б) бериллиевые минералы, содержащие железо, марганец, серу в низших валентностях (гельвин, гентгельвин, даналит); в) полевые шпаты и прочие силикаты, содержащие в районах бериллиевых месторождений повышенную концентрацию бериллия. Интенсивность разложения перечисленных минералов возрастает при действии на них кислых вод, а также околонейтральных вод с повышенными концентрациями лигандов, образующих

Таблица 14.1

Содержание бериллия в водах бериллийсодержащих месторождений

Типы месторождений	Химический состав подземных вод	pH	Содержание бериллия, мкг/л	Содержание фтора, мг/л
Пегматитовые	HCO ₃ -Ca	5-7	0, <i>n-n</i>	0, <i>n</i>
	HCO ₃ -Ca	7-8	0, <i>n</i>	0, <i>n</i>
	HCO ₃ -Ca, SO ₄ -Ca	6-8	0, <i>n</i>	0, <i>n</i>
Пневматолито-гидротермальные	HCO ₃ -Ca	5-7	0, <i>n-n</i> · 10	0, <i>n-n</i>
Гидротермальные	HCO ₃ -Ca, SO ₄ -Ca	1-6	<i>n-n</i> · 100	0, <i>n-n</i> · 100
	HCO ₃ -Ca	6-8	0, <i>n</i>	0, <i>n-n</i>
Массивы нефелиновых сиенитов (агпаитовые и миаскитовые)	HCO ₃ -Na, CO ₃ -Na	6-12	0, <i>n</i>	<i>n-n</i> · 1000
	F-Si-Na			
	HCO ₃ -Ca			
Кислые воды сульфатных месторождений бериллиевых металлогенических провинций	SO ₄ (HSO ₄)-Fe SO ₄ (HSO ₄)-Al SO ₄ -Ca SO ₄ -Na	<4	<i>n</i> · 10- <i>n</i> · 100	—

с бериллием устойчивые комплексные соединения (в первую очередь к ним относятся фтор и фульвокислоты), при этом чем больше *pK* комплекса, тем интенсивнее происходит извлечение бериллия из минерала. Особенности разложения бериллийсодержащих минералов в водах разного химического состава приведены в работе [Крайнов, 1973]. Например, берилл под влиянием кислых вод разлагается по следующей схеме:



берилл

каолинит

В результате разложения бериллиевых минералов в корках выветривания остается около 30-60% от абсолютной массы бериллия, содержащегося в гранитах.

Фоновое содержание бериллия в грунтовых водах, формирующихся в породах с его кларковой концентрацией, составляет 0,0*n* мкг/л, или оказывается ниже чувствительности методов анализа (~0,1 мкг/л).

В результате взаимодействия подземных вод с бериллийсодержащими минералами происходит локальное увеличение концентрации бериллия в подземных водах бериллиевых месторождений (табл. 14.1), а также региональное обогащение им подземных вод в бериллиевых металлогенических провинциях. Как видно из данных табл. 14.1, наиболее значительное количество бериллия (до *n* · 100 мкг/л) обнаружено в кислых водах гидротермальных сульфидных месторождений, а также в водах пневматолито-гидротермальных месторождений, обладающих повышенным содержанием фтора. Минимальным содержанием бериллия характеризуются воды пегматитовых месторождений, имеющие околонейтральную среду и низкое содержание фтора (<1 мг/л).

Бериллий является типичным 8-электронным элементом-комплексообразователем, образующим устойчивые комплексные соединения с F^- , OH^- , FK^{2-} . Ниже приведены константы нестойкости комплексных соединений бериллия (по литературным данным):

Анионы	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
OH^-	7,5	10		
F^-	4,29	3,78	2,97	2,0
FK^{2-}	>10			

Его состояние в подземных водах весьма разнообразно. В кислых сульфатных водах основное состояние бериллия – Be^{2+} . Сульфат бериллия является легкорастворимым соединением (при 20 °С растворимость $BeSO_4$ составляет 400 г/кг), поэтому в кислых водах всегда имеется дефицит насыщения, а содержание бериллия в этих водах возрастает с ростом концентрации SO_4^{2-} и минерализации.

В околонеutralных водах при минимальных концентрациях F^- , CO_3^{2-} , органических веществ значительная часть активности бериллия представлена гидроксо соединениями $Be(OH)_n^{2-n}$. При увеличении концентрации фтора в подземных водах образуется гамма фторкомплексных и смешанных фторкомплексных соединений бериллия BeF_n^{2-n} и $Be(F, OH)_n^{2-n}$. С ростом концентрации фтора образуются все более координационно насыщенные фторкомплексы, а равновесие в их ряду ($BeF^+ \rightarrow BeF_2^0 \rightarrow BeF_3^- \rightarrow BeF_4^{2-}$) сдвигается к конечным членам ряда. В водах с высоким содержанием органических веществ, например фульвокислот, среди состояний бериллия преобладают комплексные соединения с органическим веществом, так как устойчивость этих соединений чрезвычайно велика ($pK > 10$).

Комплексообразование бериллия приводит к увеличению pH диапазона его водной миграции. Это связано с хорошей растворимостью комплексных солей бериллия (например, растворимость Na_2BeF_4 при 20 °С равна 1,45%) и с отрицательным влиянием комплексообразования на процессы гидролиза и соосаждения бериллия гипергенными образованиями.

Бериллий – не только элемент-комплексообразователь, но и элемент-гидролизат, ПР гидроксида бериллия по данным разных авторов составляет $2 \cdot 10^{-18}$ – $2 \cdot 10^{-26}$. Это означает, что при отсутствии комплексообразования pH диапазон водной миграции бериллия должен быть ограничен кислой средой, а осаждение природных концентраций бериллия должно начинаться с pH 5–6 и заканчиваться в диапазоне pH 7–8 (до концентрации ~0,1 мкг/л). Комплексообразование, препятствуя гидролизу, сдвигает диапазон его проявления в щелочную среду. Этот диапазон зависит от устойчивости комплексных соединений. Например, расчет состояний бериллия в водной системе $Be^{2+}-F^- - OH^-$ [Крайнов, 1973] показал, что при обычном для природных вод содержании фтора (5–10 мг/л) заметное разрушение фторкомплексов и осаждение бериллия начинается с pH 6,5–7; при pH 8–8,5 для существования в водах значительного количества бериллия необходимо содержание фтора >20 мг/л; при pH 9–9,5 обнаружение бериллия в водах возможно только при содержании фтора >500 мг/л.

Все процессы разрушения комплексных соединений бериллия обычно способствуют его осаждению и соосаждению из подземных вод. Помимо гидролиза, важнейшим из таких процессов является процесс связывания кальцием лигандов (F^- , CO_3^{2-} , органических веществ), с которыми комплексируется бериллий, в плохо растворимые соединения (например, типичная реакция $BeF_2^0 + Ca^{2+} \rightarrow CaF_2 + Be^{2+}$).

Поэтому в подземных водах обычно наблюдается обратная зависимость между содержаниями бериллия и фтора, с одной стороны, и кальция – с другой. В связи с этим в общей схеме горизонтальной гидрогеохимической зональности благоприятность для водной миграции бериллия уменьшается по мере перехода от маломинерализованных грунтовых вод зоны выщелачивания к более минерализованным кальциевым водам зоны континентального засоления. Особенно неблагоприятные условия для водной миграции бериллия характерны для кальциевых ландшафтов аридной зоны. В водах последних содержания бериллия минимальны и даже в пределах месторождений обычно не превышает 0,1 мкг/л.

Среди напорных вод максимальная концентрация бериллия, превышающая ПДК (0,1–10 мкг/л), известна преимущественно в трещинно-жильных водах в массивах магматических (особенно интрузивных) пород. Концентрация бериллия в таких напорных водах увеличивается в случае гидротермальной метаморфизации этих пород, сопровождающейся наличием сульфидов и фторидов. Формирующиеся в этих породах $\text{SO}_4\text{-Na}$ напорные трещинно-жильные воды с повышенной концентрацией F^- могут иметь очень высокую концентрацию Be (1–10 мкг/л). Отметим, что разгрузка подобных бериллийсодержащих подземных вод в верхние водоносные горизонты приводит к локальному увеличению концентрации в них Be.

Высокие концентрации бериллия обнаруживаются не только в подземных водах его месторождений. Имеются и другие генетические и геохимические типы подземных вод с высокими содержаниями бериллия. Так, бериллий является типоморфным элементом углекислых трещинно-жильных вод, формирующихся в кислых кристаллических породах. Углекислые бериллийсодержащие воды имеют гидрокарбонатно- и сульфатно-натриевый состав (например, Франтишковы Лазне). Содержание бериллия в таких водах достигает 1–10–100 мкг/л. Выходы углекислых бериллийсодержащих вод на поверхность создают эффект крупных безрудных аномалий.

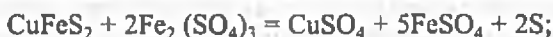
14.1.2. Медь, цинк, свинец

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 минералы 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.

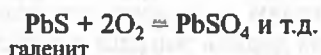
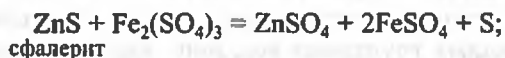
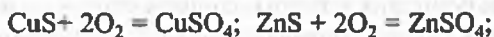
В присутствии кислорода и других окислителей, таких как $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , сульфиды окисляются с образованием хорошо растворимых сульфатов. В качестве примера приведем несколько реакций, характеризующих окислительное преобразование сульфидов



халькопирит



борнит



Эти суммарные реакции окисления сульфидных минералов приводят в конечном итоге к образованию сульфатов. Но в ходе такого окисления сульфидов в качестве промежуточных форм 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 pH подземных вод зоны окисления может снижаться до 2 и менее (в разделе 15.4.1 будут приведены анализы таких кислых вод). Поскольку при таком окислении происходит массовый переход элементов из низших валентностей в высшие ($\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ 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 pH вод зоны окисления и чем выше их Eh, тем больше их окислительная активность по отношению к первичным сульфидам и тем значительнее в них концентрации 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^+ + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ каолинит + H_4SiO_4 + Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}), дополнительно обогащаются медью, цинком, свинцом, так как средние содержания последних в породах месторождений значительны ($>n \cdot 10$ г/т).

В результате рассмотренной совокупности процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (особенно медноколчеданных) формируются кислые (pH до 1) воды $\text{SO}_4\text{-HSO}_4\text{-H}$; $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-Fe}$; $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-Al}$ состава с минерализацией до 300 г/л. Максимальные содержания элементов в них достигают, в г/л: Fe 17; Cu 46; Zn 50; Pb 0,125. Поэтому подземные воды сульфидных месторождений по содержаниям меди, цинка, свинца обычно достаточно резко выделяются на фоне обычных (фоновых) концентраций этих элементов в подземных водах аналогичных генетических типов.

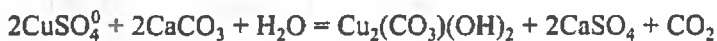
В гидрогеохимических системах медь, цинк и свинец присутствуют преимущественно в двухвалентной форме, но известны также соединения одновалентной меди.

Общими и важнейшими свойствами меди, цинка, свинца, определяющими их миграцию в подземных водах, являются: а) низкие ПР гидроксидов (при 18–25 °С $PP_{Cu(OH)_2} = 2,2 \cdot 10^{-20}$, $PP_{Zn(OH)_2} = 3,4 \cdot 10^{-17}$, $PP_{Pb(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$); это означает, что в системе $Me^{2+}-H_2O$ рН начала осаждения элементов из 0,01 М раствора изменяется от 5,4 для меди до 6–7 для цинка и свинца; б) малые растворимости карбонатов ($PP_{PbCO_3} = 3,6 \cdot 10^{-14} < PP_{ZnCO_3} = 5 \cdot 10^{-11} < PP_{CuCO_3} = 2,4 \cdot 10^{-10}$); в) хорошая растворимость сульфатов (при 20 °С, г/кг: $ZnSO_4$ 541 > $CuSO_4$ 205 > $PbSO_4$ 0,043 и хлоридов (при 20 °С, г/кг: $ZnCl_2$ 3670 > $CuCl_2$ 745 > $PbCl_2$ 9,78); д) способность к образованию многочисленных растворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами подземных вод (табл. 14.2).

Такие физико-химические свойства меди, цинка и свинца определяют, с одной стороны, многообразие их форм миграции в подземных водах, а с другой – разнообразие возможностей их осаждения из этих вод. Так, основными формами нахождения меди, цинка, свинца в наиболее кислых (рН < 2) сульфатных водах месторождений являются простые катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , а также их сульфатные и гидросульфатные комплексы $Cu(HSO_4)^+$, $Cu(SO_4)_n^{2-2n}$, $Zn(SO_4)_n^{2-2n}$, $Pb(SO_4)_n^{2-2n}$.

Экспериментально установлено, что в кислых водах обычно соблюдается следующий ряд неорганических форм миграции: катионы > нейтральные пары > анионы. При увеличении рН названные соединения дополняют комплексы меди, цинка, свинца с OH^- , HCO_3^- : $Me(OH)_n^{2-n}$, $Me(HCO_3)_n^{2-2n}$, а также смешанные соединения типа $Me(SO_4, OH)_n$. Известны также комплексные соединения цинка, меди и свинца с органическими веществами, особенно с фульвокислотами. Такие соединения особенно характерны для меди, поскольку их устойчивость велика (рК до 11).

В зоне гипергенеза действуют многие процессы, выводящие 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 твердую фазу. Прежде всего кислые воды с высокими содержаниями этих элементов реагируют с вмещающими породами



малахит

и окружающими водами



церуссит

Константы образования некоторых соединений меди, цинка, свинца, формирующихся в зоне окисления сульфидных месторождений, приведены в табл. 14.3. 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 этих элементов.

Проникновение кислых вод в нижние горизонты месторождений вызывает серию реакций с первичными сульфидами и сероводородом, присутствующими

Таблица 14.2

Значения pK комплексных соединений меди, цинка и свинца ($T = 18 \div 25^\circ \text{C}$)

Элемент	Степень комплексообразования	Cl^-	Br^-	I^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Cu^{2+}	1	0-0,11	0,3	-	2,3	6-6,8
	2	-0,52	-	-	-	10,0
	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	5,5
	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	6,0-7,08
	2	1,75-2,26	1,92-2,60	3,15-3,68	3,5	8,2-9,1
	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	-	-

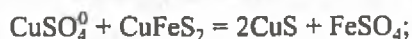
Элемент	Степень комплексообразования	HCO_3^-	$\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$	HS^-	OH^-
Cu^{2+}	1	3-3,4	-	-	6,3-7,0
	2	-	12,3	-	12-13,68
	3	-	-	25-36,1	15,2-17,0
	4	-	-	-	16,1-18,5
Cu^+	1	-	10,27	-	-
	2	-	12,2	-	-
	3	-	13,84	-	-
Zn^{2+}	1	3,0	2,2-2,4	-	4,1-5,0
	2	-	-	14,5	10,15-11,3
	3	-	-	15,7	13,14-14,37
	4	-	-	-	14,66-15,51
Pb^{2+}	1	3,0	2,42	-	6,2-6,9
	2	4,77	4,86	14,2-14,7	10,3-10,9
	3	5,23	6,2	15,46	13,3-13,9
	4	-	7,2	-	-

Таблица 14.3

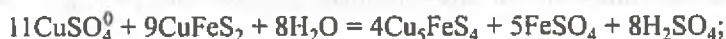
Произведения активностей гипергенных соединений меди, цинка, свинца
(по литературным данным)

Соединения	Составляющие	ПР
Брошантит	$a_{\text{Cu}^{2+}}^4 a_{\text{OH}^-}^6 a_{\text{SO}_4}^2$	68,4
Малахит	$a_{\text{Cu}^{2+}}^2 a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{CO}_3^{2-}}^2$	33,2
Азурит	$a_{\text{Cu}^{2+}}^3 a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{CO}_3^{2-}}^2$	44,9
Тенорит	$a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$	19,6
Атакамит	$a_{\text{Cu}^{2+}}^4 a_{\text{OH}^-}^6 a_{\text{Cl}^-}^2$	69,4
Смитсонит	$a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$	10,3
Церуссит	$a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$	13,4
Гидроцеруссит	$a_{\text{Pb}^{2+}}^3 a_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{CO}_3^{2-}}^2$	46,9

в водах этих горизонтов, и приводит к образованию минералов, более богатых медью:



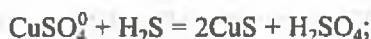
халькопирит ковеллин



борнит



халькозин



ковеллин

Важный процесс, удаляющий медь, цинк, свинец из подземных вод сульфидных месторождений, – соосаждение их с гипергенными новообразованиями. Такими соосаждающими медь, цинк, свинец новообразованиями в корках 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. твердых тел от цинка к свинцу. В связи с этим степень сорбируемости свинца и меди гидроксидами, карбонатами и другими соединениями гораздо большая по сравнению с цинком. Согласно [Allison, Allison, 2005] $\lg K_d$, в зависимости от сорбента, равен: для Pb 5,6–4,2; для Zn 5,1–3,1; для Cu 4,7–2,7. Поэтому содержание цинка в подземных водах сульфидных месторождений обычно превышает таковые 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 $Me^{2+} > MeA^+ > MeA_2$, 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 элементо-органические соединения имеет рН 3–6. Более кислые и щелочные среды являются областью образования растворимых комплексных соединений элементов с органическими веществами.

14.1.3. Кобальт

Это переходный элемент со слабо выраженными свойствами 18-электронного элемента-комплексообразователя и гидролизата. В природных условиях реальных подземных вод преобладают соединения Co^{2+} . Окислительно-восстановительный потенциал системы $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e$ в околонеutralной среде равен 1,82 В, поэтому соединений Co^{3+} в реальных подземных водах практически нет. По величине электроотрицательности (816 кДж/моль) и ионного потенциала ($-2,5$) кобальт(II) является элементом-гидролизатом, при 25 °С $PR_{Co(OH)_2} = n \cdot 10^{-15}$, это означает, что при рН 7 в растворе может находиться 2,34 г/л Co^{2+} . Также слабо проявлены у кобальта свойства элемента-комплексообразователя. Константы нестойкости его комплексных соединений: $pK_{CoOH^+} = 4,4$; $pK_{CoSO_4^0} = 2,47$ и т.д.

Обобщение данных по содержанию кобальта в подземных водах зоны гипергенеза выполнено С.Л. Шварцевым, полученные им результаты (табл. 14.4)

Таблица 14.4

Содержание кобальта в подземных водах основных ландшафтных зон

Ландшафт	Число анализов	рН	Общая минерализация, г/л	Содержание кобальта, мкг/л
Тундровый	360	6,54	0,10	0,40
Мерзлотно-таежный	9440	6,82	0,21	0,24
Болотный	320	5,49	0,07	0,06
Смешаннолесной	337	6,96	0,18	0,61
Южно-таежный	2150	7,36	0,46	0,38
Лесостепной	1324	7,54	0,60	0,62
Субтропические леса	251	6,90	0,17	1,20
Горно-луговой	441	6,92	0,10	0,11
Горно-лесной	2817	7,11	0,23	0,61
Горно-степной	771	7,46	0,33	1,45
Степной и полупустынный	4741	7,50	1,27	1,21

свидетельствуют о низких фоновых концентрациях кобальта в подземных водах регионального распространения, не превышающих, как правило, 1 мкг/л. Наиболее низкое содержание характерно для болотных вод и вод высокогорных ландшафтов, наиболее высокое – для вод степных, горно-степных, полупустынных и влажных субтропических ландшафтов. По-видимому, эти данные можно использовать в качестве ориентировочного фона при мелкомасштабных исследованиях.

Максимальные содержания кобальта связаны с околонейтральными и кислыми водами сульфидных месторождений. По данным различных авторов, в околонейтральных подземных водах сульфидных месторождений содержания кобальта обычно составляют $n \cdot 10 - n \cdot 100$ мкг/л (иногда до n мг/л). В кислых водах месторождений содержание кобальта более высокое – $n \cdot 10 - n \cdot 100$ мг/л, достигая n г/л. Наиболее высокое содержание кобальта (3,6 г/л) обнаружено в капееже (рН 1,8) медно-никелевого месторождения. Причина существования высокой концентрации кобальта в кислых водах сульфидных месторождений – в высокой растворимости CoSO_4 . Распространение подземных вод с высокими содержаниями кобальта в пределах месторождений ограничено водами собственно рудных и околорудных зон. Дело в том, что в корках выветривания кобальт сорбируется различными гипергенными образованиями $\lg K_d = 4,7 - 2,1$ [Allison, Alerston, 2005]. В самом деле, термодинамические расчеты показывают, что основной формой миграции кобальта при реальных значениях рН подземных вод является Co^{2+} . В сильноокислых водах в резкоокислительной обстановке вероятно присутствие Co^{3+} , а в сильнощелочных водах (рН > 10) – HCoO_2^- . В связи с этим кобальт активно связывается и сорбируется почти всеми глинистыми минералами, гидроксидами марганца и карбонатами.

14.1.4. Никель

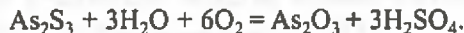
Это близкий к кобальту переходный элемент со свойствами 18-электронного элемента-комплексообразователя и гидролизата. По способности к гидролизу и комплексообразованию никель превосходит кобальт, и что определяет его лучшую миграционную способность в подземных водах. При $\text{PR}_{\text{Ni(OH)}_2}^{25} = n \cdot 10^{-18}$. Это означает, что в околонейтральных подземных водах никеля может содержаться несколько миллиграммов на литр, но в реальных подземных водах содержание никеля гораздо меньше, обычно n мкг/л. Наиболее вероятная причина этого кроется в сорбционных явлениях, происходящих при гипергенном разложении первичных минералов никеля (сульфидов и пр.) $\lg K_d = 5,7 - 1,0$ [Allison, Allirson, 2005]. В кислых водах сульфидных месторождений, особенно медно-никелевых, содержание никеля увеличивается до нескольких граммов на литр, достигая ~30 г/л (по С.Л. Шварцеву). Основные неорганические формы миграции никеля в кислых водах – Ni^{2+} и NiSiO_4^0 . В околонейтральных водах районов никелевых месторождений миграция никеля осуществляется преимущественно в виде комплексных соединений с органическим веществом гуминового ряда. Экспериментальные исследования Ю.Ю. Бугельского (1966) показали, что в подземных водах районов никелевых месторождений в такие соединения связано от 14 до 84% валовой концентрации никеля. В связи с большей способностью к комплексообразованию никель образует более протяженные (по сравнению с кобальтом) водные ореолы рассеяния вокруг месторождений, что позволяет использовать его при поисках рудных месторождений (особенно сульфидных).

В то же время способность никеля сорбироваться гипергенными новообразованиями (глинами, гидроксидами и пр.) остается значительной, а это определяет формирование крупной генетической группы никелевых месторождений в корях выветривания ультраосновных пород.

14.1.5. Мышьяк

Этот элемент широко распространен в рудах разнообразных месторождений, особенно сульфидных. Его основные первичные минералы представлены здесь преимущественно сульфидами – арсенопиритом FeAsS , реальгаром AsS и аурипигментом As_2S_3 . Эти минералы в зоне окисления неустойчивы и разлагаются в результате различных процессов. При окислении арсенопирита в кислой и околонейтральных средах образуются H_2AsO_4^- и H_2SO_4 . ($2\text{FeAsS} + 3\text{H}_2\text{O} + 6,5\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{HSO}_4^-$). При окислении арсенопирита в щелочной среде образуется скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который в дальнейшем разлагается. Интенсивность окисления арсенопирита возрастает при его ассоциации в рудах с минералами, имеющими большой электродный потенциал (пирит), а также в присутствии тио- и ферробактерий. Деятельность последних приводит к более интенсивному окислению арсенопирита, большему снижению pH и увеличению Eh результирующих растворов.

Собственные сульфиды мышьяка – реальгар и аурипигмент – также хорошо окисляются с образованием растворимых соединений. Так, по С.С. Смирнову (1955), реальгар в условиях зоны окисления быстро разлагается с образованием хорошо растворимого арсенолита As_2O_3 ($12\text{AsS} + 3\text{O}_2 = 4\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{As}_2\text{O}_3$). Аурипигмент As_2S_3 в окислительной обстановке также окисляется:



Так как мышьяк является анионогенным элементом, его переход из сульфидов в воду может осуществляться в результате действия щелочных растворов на его сульфиды: $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{OH}^- = \text{AsO}_3^{3-} + \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{AsO}_3^{3-} + \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{CO}_2$. Поскольку сульфиды мышьяка разлагаются в щелочных водах, возможно их разложение бескислородными сульфидными щелочными водами в глубоких зонах земной коры: $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{HS}^- = 2\text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}^+$.

Эти процессы определяют значительное увеличение концентраций мышьяка в подземных водах мышьяксодержащих сульфидных месторождений, при этом наиболее высокая концентрация формируется в кислых водах таких месторождений. Типичные представители этих вод известны в районах медноколчеданных месторождений Урала, а также в районах сульфидизированных и гидротермально измененных вулканогенных пород Кавказа. Содержание мышьяка в таких водах достигает 10–400 мг/л и более, химический состав вод $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-Fe}$, $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-Al}$, $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-H}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Mg}$ и т.д.; pH до 1. Кроме мышьяка в них отмечаются довольно высокие концентрации железа, алюминия, меди, цинка.

Содержание мышьяка в подземных водах месторождений изменяется в зависимости от их геохимического и минералогического типа, стадии развития зоны окисления, состава вмещающих пород. Высокое содержание мышьяка ($n \cdot 100$ мкг/л) имеют подземные воды низкотемпературных сульфидных и других месторождений (мышьяковых, ртутных, золоторудных и пр.). В водах полиметаллических месторождений содержание мышьяка значительно меньше ($n \cdot 10$ мкг/л). В свою очередь в пределах месторождений любого типа макси-

мальное содержание мышьяка в водах соответствует средней стадии развития зоны окисления, характеризующейся наиболее интенсивными процессами окисления. И наконец, концентрация мышьяка в подземных водах месторождений изменяется в зависимости от состава вмещающих пород. В случае их высокой карбонатности происходят быстрая нейтрализация кислых мышьяксодержащих вод и осаждение его из этих вод. Поэтому подземные воды с максимальной концентрацией мышьяка при прочих равных условиях обычно формируются в силикатных породах.

По содержанию мышьяка подземные воды мышьяксодержащих (особенно сульфидных) месторождений значительно выделяются на фоне подземных вод, формирующихся вне влияния этих месторождений. Фоновое содержание мышьяка в таких водах обычно составляет несколько микрограммов на литр и редко превышает 10 мкг/л. Такие содержания обнаруживаются в подземных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водах мышьяковых металлогенических провинций аридной зоны.

Мышьяк является типичным 18-электронным анионогенным элементом. Подобно другим переменнo-валентным элементам V группы, он изменяет формы водной миграции в зависимости от Eh-pH параметров подземных вод. Миграция мышьяка в этих водах осуществляется в трех- и пятивалентных формах, а основными его состояниями являются соединения мышьяковой (H_3AsO_4), мышьяковистой (H_3AsO_3), тиомышьяковой (H_3AsS_4) и тиомышьяковистой (H_3AsS_3) кислот (рис. 11.8). К важным свойствам мышьяка относятся также хорошая растворимость его кислородных соединений (растворимость As_2O_3 и As_2O_5 при 20 °C составляет соответственно 2,04 и 659 мг/кг); диссоциация мышьяковой и мышьяковистой кислот; высокая растворимость соединений мышьяковой, мышьяковистой, тиомышьяковой и тиомышьяковистой кислот с натрием (при 20 °C растворимость равна $n \cdot 10,0$ г/л); относительно малая растворимость в воде соединений мышьяковой и мышьяковистой кислот с кальцием и магнием ($\text{PP}_{\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$; $\text{PP}_{\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2} = 2,1 \cdot 10^{-20}$).

Из перечисленных физико-химических свойств мышьяка следуют преобладающие формы его миграции в подземных водах и процессы осаждения из этих вод.

В кислородсодержащих бессероводородных подземных водах миграция мышьяка осуществляется в виде соединений мышьяковой и мышьяковистой кислот. Наиболее типичны в этом отношении подземные воды сульфидных месторождений, особенно кислые.

Окислительно-восстановительный потенциал кислых мышьяксодержащих вод достигает 400–750 мВ, связи с этим основные состояния мышьяка в этих водах следующие: H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- (Eh-pH диаграмма As-H₂O-S²⁻ приведена на рис. 11.8).

В околoneйтральных подземных водах с окислительно-восстановительным потенциалом >200 мВ миграция мышьяка осуществляется в виде H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} . В бескислородных водах при наличии в них сульфидной серы кислородные состояния мышьяка трансформируются в соединения тиокислот – тиомышьяковой и тиомышьяковистой. Анионы этих кислот образуют хорошо растворимые соединения с натрием, вследствие чего область водной миграции мышьяка простирается в самые глубинные зоны земной коры. Поэтому мышьяк является элементом с чрезвычайно широким диапазоном водной миграции, он может быть широко распространен в подземных водах по всему гидрогеологическому разрезу.

Осаждение мышьяка происходит вследствие малой растворимости соединений образуемых анионами мышьяковой кислоты с двух- и трехвалентными кати-

онами $PR_{Cu_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$; $PR_{Mg_3(AsO_4)_2} = 2,1 \cdot 10^{-20}$; $PR_{Cu_3(AsO_4)_2} = 7,6 \cdot 10^{-36}$; $PR_{FeAsO_4} = 5,8 \cdot 10^{-21}$; $PR_{Mn_3(AsO_4)_2} = 1,9 \cdot 10^{-29}$; $PR_{Pb_3(AsO_4)_2} = 4,1 \cdot 10^{-36}$; $PR_{Zn_3(AsO_4)_2} = 1,1 \cdot 10^{-27}$) а также в результате осаждения этих анионов гидроксидами железа и марганца. Соосаждение анионов мышьяка гидроксидами максимально в кислых средах и имеет хемосорбционный характер. Полнота осаждения уменьшается с ростом pH, причина этого – ионообменные реакции AsO_4^{3-} ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) – OH^- . В связи с этим в околонеutralных подземных водах месторождений содержание мышьяка уменьшается от $n \cdot 100$ мг/л до $n \cdot 10 - n \cdot 100$ мкг/л. Величина $lgKd = 4-3,4$ [Allison, Allison, 2005].

Поскольку мышьяк является элементом с широким геохимическим диапазоном водной миграции, он способен образовывать концентрации, не связанные с рудными месторождениями. Прежде всего высокая растворимость арсенатов и арсенитов натрия определяет значительную миграционную способность мышьяка в поверхностных и подземных водах натриевого состава. В последних содержание мышьяка увеличивается с ростом их pH и минерализации. Наиболее яркий пример накопления мышьяка в щелочных натриевых водах – высокая концентрация мышьяка в щелочных минерализованных водах содовых озер аридной зоны. Так, в $Cl-CO_3(SO_4)-Na$ рассолах ($M > 400$ г/л) оз. Серлз содержание мышьяка составляет 150–210 мг/л, а в $Cl-CO_3-Na$ рассолах озер Восточного Памира – 8–10 мг/л.

В результате концентрирования мышьяка в щелочных натриевых водах аридной зоны формируются безрудные аномалии, связанные с испарительным концентрированием подземных и поверхностных вод в бессточных впадинах аридной зоны, а также солевые ореолы мышьяка в рыхлых отложениях этих впадин. Увеличение содержания мышьяка с ростом pH и минерализации природных вод – явление всеобщее. Поэтому существование в гидрогеологических структурах гидрогеохимической зональности по схеме $HCO_3-Ca \rightarrow HCO_3-Na \rightarrow HCO_3-Cl-Na \rightarrow Cl-HCO_3-Na \rightarrow Cl-Na$ означает увеличение концентрации мышьяка к последним зонам.

В связи с этим минерализованные подземные воды натриевого состава, особенно формирующиеся в осадочных породах (среднее содержание мышьяка в таких породах повышено до $n \cdot 10^3\%$), могут содержать высокую концентрацию мышьяка, не уступающую его содержанию в водах рудных месторождений. Наиболее значимы в этом отношении углекислые хлоридные воды альпийской зоны складчатости и хлоридные рассолы краевых прогибов и межгорных впадин, содержание мышьяка в таких водах достигает $n \cdot 100$ и n мг/л соответственно. Поэтому выходы таких подземных вод на поверхность создают эффект безрудных гидрогеохимических аномалий [Крайнов и др., 1974].

14.1.6. Молибден

Основной минерал молибдена – молибденит. На рудных месторождениях молибденит обычно находится в гипогенной ассоциации с минералами вольфрама, олова, бериллия. Особый тип месторождений составляют парагенные ассоциации молибденита с сульфидами меди.

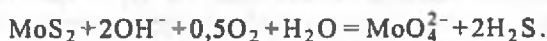
В водах молибденсодержащих месторождений концентрация молибдена составляет $n \cdot 100 - n \cdot 10000$ мкг/л. Несколько процессов ведут к разложению молибденсодержащих минералов, освобождению молибдена и его переходу в

подземные воды: окисление, растворение, гидролиз, щелочное разложение и пр. Все эти процессы приводят к увеличению в подземных водах концентрации H_2MoO_4 и ее анионов.

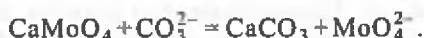
Молибденит окисляется по следующей принципиальной и результирующей схеме:



Он может также разлагаться под влиянием щелочных вод по реакции



Другие минералы молибдена – ферримолибдит и повеллит – растворяются, гидролизуются и обмениваются с анионами щелочных вод:



Указанные реакции разложения ферримолибдита и повеллита предпочтительнее протекают в щелочных и околонефтральных средах. В результате разложения молибдатов в щелочных средах в подземные воды переходит $n \cdot 10$ – $n \cdot 100$ мг/л молибдена. Подверженность молибденита и вторичных молибдатов (особенно повеллита) щелочному разложению приводит к тому, что в аридной зоне вынос молибдена из зоны окисления оказывается более интенсивным. Ориентировочные расчеты показали, что вынос молибдена из зон окисления месторождений аридной зоны в два–три раза превосходит его вынос из зон окисления аналогичных месторождений гумидной зоны.

Наиболее высокие содержания молибдена, обнаруживаемые в подземных водах молибденосодержащих месторождений, составляют n – $n \cdot 10$ мг/л, при этом максимальные приурочены к околонефтральным и слабощелочным водам. В данном случае геохимический тип подземных вод не должен иметь существенного значения, так как молибдаты наиболее распространены в подземных водах месторождений катионов (кальция и железа) имеют относительно хорошую растворимость (только в ряде случаев содержание молибдена в подземных водах уменьшается с ростом концентрации кальция).

Фоновые содержания молибдена в грунтовых подземных водах составляют n – $n \cdot 10$ мкг/л и увеличиваются от маломинерализованных HCO_3 –Ca вод во влажных районах гумидной зоны (0, n – n мкг/л) к HCO_3 –Na минерализованным водам аридной зоны ($n \cdot 10$ мкг/л). Содержание молибдена в последних увеличивается с ростом их минерализации. В связи с этим вне месторождений происходит накопление молибдена в водах содовых озер аридной зоны. Содержание молибдена в таких водах достигает $n \cdot 100$ мкг/л, причина такого накопления – в высокой растворимости 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 увеличивается его концентрация в грунтовых водах, формирующихся в породах с повышенным (против кларкового) содержанием молибдена, особенно в интрузивных породах. Так, в грунтовых водах в массивах интрузивных пород аридной зоны Средней Азии содержание молибдена увеличивается до $n \cdot 10$ мкг/л.

Миграция молибдена в подземных водах осуществляется в шестивалентной форме. Основными состояниями молибдена в кислородсодержащих подзем-

ных 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, высокую растворимость оксидов молибдена и молибденовой кислоты (при 20°C $\text{MoO}_3 \sim 2$ г/л, при 25°C $\text{HMoO}_4 \sim 2,6$ г/л); молибдата натрия 647 г/кг; соединений молибдена с другими катионами подземных вод – $\text{Fe}^{2+,3+}$ и Ca^{2+} : $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ до 30 мг/л, CaMoO_4 6–28 мг/л. Диссоциацию молибде-новой кислоты: $K_1^{25} = 1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2^{18} = 1 \cdot 10^{-6}$.

Эти свойства определяют значительную миграционную способность молибдена и возможность его накопления в подземных водах в широком диапазоне Eh–pH 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, особенно для его накопления в этих водах. Подчеркнем, что высокая концентрация кальция в подземных водах не препятствует водной миграции молибдена, так как молибдаты кальция имеют достаточно высокую растворимость.

Изучение геохимии подземных вод молибденовых месторождений показало, что содержание молибдена в таких водах зависит, как правило, 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, особенно с гидроксидами железа. Вследствие анионной формы миграции (при $\text{pH} > 2+3$) 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 [Рыпсенко, 2010]. 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 (до 1000 мкг/л) известны в околонейтральных и щелочных водах. Из таких вод молибден осаждается только вследствие сорбционных соосаждений молибдат-ионов с карбонатами кальция, именно в этом заключается причина наблюдающегося в ряде случаев отрицательного влияния кальция на миграцию молибдена.

Сорбционные процессы приводят к тому, что концентрация молибдена в ореольных водах имеет порядок $n \cdot 10$ 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 содержание молибдена максимально, причины этого заключаются в меньшей подвижности подземных вод, в широком распространении щелочных вод натриевого состава в районах месторождений, что ведет к более интенсивному разложению молибденита, удержанию молибдена водной фазы от соосаждения гидроксидами железа. Высокая концентрация натрия в этих водах способствует 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.

Сорбционный барьер – основное препятствие для водной миграции молибдена в подземных водах кор выветривания. Вне этого барьера в водах глубоких

горизонтов месторождений и безрудных зон земной коры молибден, как и другие анионогенные элементы, является прекрасным водным мигрантом. В этом преимущество молибдена в качестве гидрогеохимического поискового признака глубокозалегающих рудных месторождений, но в этом же и трудность интерпретации его распределения с позиции поисковой гидрогеохимии. Типичными молибденсодержащими водами глубоких зон земной коры, формирующимися вне влияния рудной минерализации, являются азотные термальные HCO_3^- -Na и SO_4^- -Na трещинно-жильные воды в массивах кристаллических пород зон эпиплатформенного орогенеза (содержание молибдена до $n \cdot 100$ мкг/л), а также Cl-HCO_3^- -Na воды артезианских бассейнов молибденовых металлогенических провинций (содержание молибдена $n \cdot 100$ мкг/л). С позиции поисковой гидрогеохимии выходы таких подземных вод на поверхность являются безрудными аномалиями.

14.1.7. Уран и его производные (радий, радон)

Разновидностью гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений является радиогидрогеологический метод, его задача – поиски урановых месторождений и оценка перспектив геологических структур на такие месторождения. Развитие радиогидрогеологического метода поисков в нашей стране связано с именами Н.К. Игнатовича, 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 распределения в подземных водах урана, радия и радона.

Уран – классический 8-электронный элемент-комплексообразователь с переменной валентностью. В реальных окислительно-восстановительных ситуациях подземных вод уран может присутствовать в 4- и 6-валентной формах. Образующие этими формами соединения резко различаются по миграционной способности в подземных водах, поэтому распространение и концентрация урана в подземных водах являются прямым следствием их окислительно-восстановительной зональности. Геохимию урана в подземных водах определяют следующие его химические свойства.

1. Гидроксид 4-валентного урана $\text{U}(\text{OH})_4$ является труднорастворимым соединением ($\text{ПР} = n \cdot 10^{-52}$), поэтому катион U^{4+} в растворенном состоянии может находиться только в очень кислых растворах. При увеличении концентрации OH^- в околонейтральных водах U^{4+} практически полностью должен выводиться из растворов в твердую фазу. Никакое комплексообразование этому процессу противостоять не может, так как устойчивость комплексных соединений $\text{U}(\text{IV})$ с анионами подземных вод невелика (табл. 14.5).

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, $\text{ПР}_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} = n \cdot 10^{-22}$, а, во-вторых, катион уранила образует устойчивые и хорошо растворимые соединения с анионами подземных вод (табл. 6.1). Поэтому окисление $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e$ приводит к значительному увеличению миграционной способности урана в подземных водах. В дальнейшем будем говорить только о распространении в подземных водах 6-валентного урана. Предварительно отметим, что $\text{ПР}_{\text{UO}_2(\text{OH})_2}$ все же не так

Таблица 14.5

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	–
FK^{2-}	8,6	15,1	–
U^{4+}			
SO_4^{2-}	3,24	5,42	
Cl^-	0,86	0,56	

велико, чтобы высокая концентрация UO_2^{2+} существовала в околонейтральных подземных водах. Значимые концентрации этого катиона могут присутствовать только в кислых водах, а его доля в околонейтральных водах обычно составляет <1%. Поэтому 6-валентный уран в околонейтральных подземных водах в основном присутствует в виде комплексных соединений 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, возможностью 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 концентрации $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, фульвокислот и других веществ, с которыми UO_2^{2+} образует устойчивые комплексные соединения.

Содержание урана в подземных водах изменяется от $n \cdot 10^{-8}$ до 2 г/л, его максимальное содержание (n г/л) известно в кислых подземных водах в зонах окисления урановых месторождений. Концентрация урана в околонейтральных подземных водах рудоносных пород составляет $10^{-2} + 10^{-4}$ г/л. За пределами месторождений содержание урана в подземных водах снижается 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, главные из этих анионов – $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, FK^{2-} . При $HCO_3^- + CO_3^{2-} > 100$ 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, что обеспечивает накопление высоких концентраций урана в этих водах. Поэтому в аридной зоне, подземные воды которой имеют высокую концентрацию $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, содержание урана в ореольных водах его месторождений достигает значительных концентраций (10^{-3} и даже 10^{-2} г/л).

Из анализа табл. 14.5 следует, что уранил-ион может образовывать достаточно устойчивые комплексные соединения с некоторыми органическими веществами, особенно с фульвокислотами. При высоком содержании органических веществ в подземных водах концентрация урана в них может составлять $n \cdot 10^{-4} + n \cdot 10^{-3}$ г/л, при этом наблюдается прямая зависимость его содержания от количества органических веществ, находящихся в подземных водах. Отметим, что высокое содержание урана формируется не только в подземных водах 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 них 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 $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и ФК. Поэтому увеличение концентрации урана происходит в щелочных водах $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и $\text{Cl-HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$ состава. При увеличении минерализации таких вод до нескольких граммов на литр (независимо от его причин) концентрация урана в них возрастает и может достигать $n \cdot 10^{-4}$ г/л. При дальнейшем увеличении минерализации подземных вод (до $n \cdot 10$ г/л) концентрация урана в них может возрасти до $n \cdot 10^{-2}$ г/л. Такие урансодержащие подземные воды особенно характерны для аридной зоны, где подземные и поверхностные воды формируются в бессточных впадинах в результате испарительного концентрирования.

Мы рассмотрели геохимические условия, благоприятные для водной миграции U(VI) в виде уранил-иона UO_2^{2+} . Отметим, что восстановительные преобразования по схеме $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ всегда ведут к обратному осаждению урана в твердую фазу. Поэтому распределение урана в подземных водах любого химического состава тесно связано с их окислительно-восстановительным состоянием. При этом не имеет значения следствием действия какой потенциал-задающей системы является снижение Eh. Окислительно-восстановительный потенциал начала осаждения урана из подземных вод зависит от его концентрации и форм в воде. Чем прочнее комплексные соединения, образуемые ураном в воде и чем меньше ураноносность этой воды, тем более низкие значения окислительно-восстановительного потенциала необходимы для его осаждения при восстановлении. А.К. Лисицин (1975) установил следующие интервалы начала осаждения урана при его восстановлении при крайних значениях pH: при pH 6,5 $E_h = +20 + (-150)$ мВ; при pH 8,5 $E_h = -(90 + -200)$ мВ. В связи с этим наблюдается уменьшение концентрации урана в подземных водах с глубиной их формирования и понижением значений их Eh. Эмпирические материалы А.К. Лисицына (1975) показали, что высокие концентрации урана ($n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ г/л) обнаруживаются в пластовых водах преимущественно до глубины 200–300 м.

Радий является продуктом распада урана (рис. 14.1). Это радиоактивный аналог щелочноземельных элементов, особенно кальция и бария. Между этими

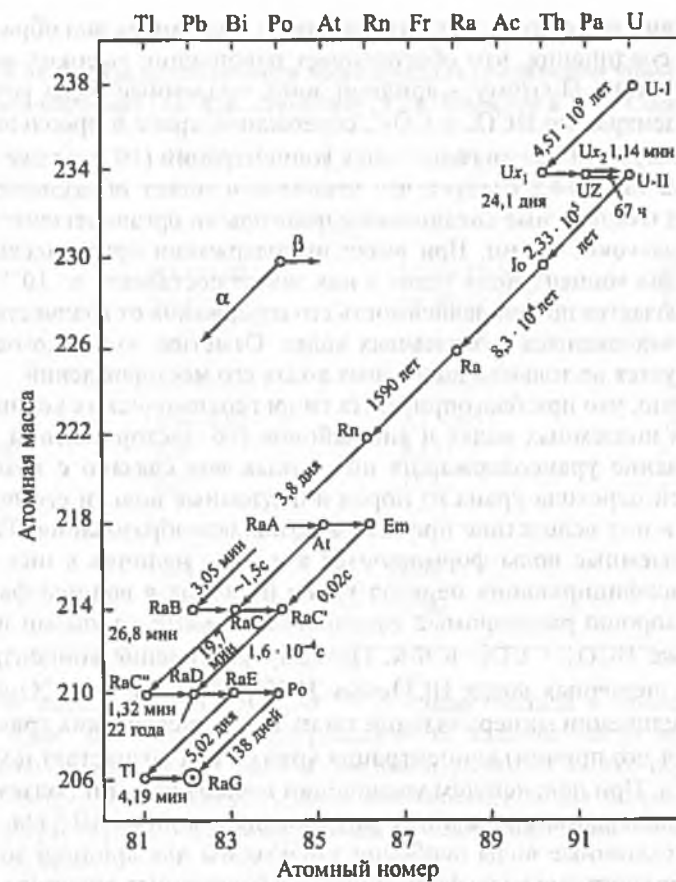


Рис. 14.1. Радиоактивный ряд урана-радия, по [Краткий справочник по геохимии, 1977]

элементами существует определенное подобие геохимического поведения в различных гидрогеологических ситуациях. Концентрация радия в подземных водах очень мала – она изменяется от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-12}$ г/л. На содержание радия в подземных водах влияют концентрация и формы радия в породах, а также химический состав подземных вод. Максимальные содержания радия известны в подземных водах урановых месторождений, особенно если эти воды имеют пониженные значения pH, в таких водах содержание радия составляет $n \cdot 10^{-9}$ г/л. В околонейтральных подземных водах вне урановых месторождений содержание радия уменьшается до $n \cdot 10^{-12}$ г/л. Отметим, что повышенное содержание радия формируется не только в подземных водах урановых месторождений, но и в других типах подземных вод, особенно в рассолах. В этом проявляется геохимическое подобие радия кальцию и барию.

Максимальные содержания радия известны в Cl–Na–Ca и Cl–Ca–Na рассолах нефтегазоносных структур. В таких рассолах содержание радия приближается к $1 \cdot 10^{-8}$ г/л. В хлоридно-натриевых рассолах со значительным содержанием HCO_3 и высокой щелочностью (pH > 7,5) концентрация радия, как и кальция, минимальна. Источником радия для рассолов служат вмещающие породы, поэтому его количество в рассолах часто определяется геохимическими особенностями

этих пород. Рассолы, формирующиеся в песчано-сланцевых породах, обычно содержат большие концентрации радия. Содержание радия в рассолах так же как кальция и бария) лимитируется концентрацией SO_4^{2-} : чем она меньше и чем больше минерализация рассолов, тем больше радия они содержат. По радиоактивным свойствам радий – элемент долгоживущий, имеющий период полураспада 1620 лет.

Радон – продукт распада радия. Это благородный газ, 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 дальнейшем распаде радон образует короткоживущие продукты распада RaA, RaB, RaC и др. (рис. 14.1). За стандартную единицу измерения радиоактивности в настоящее время принят 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 содержание в подземных водах ничем не лимитируется. См. раздел 12.2.7. Содержание радона в подземных водах зависит от концентрации радия в породах, от коэффициента его эманирования и изменяется от n до $n \cdot 10\ 000$ Бк и более. Фоновые концентрации радона в подземных водах составляют $n + n \cdot 100$ Бк и варьируют в зависимости от геохимических и петрографических свойств пород. Наиболее высокими фоновыми содержаниями радона обладают подземные воды в кислых магматических породах при высоком коэффициенте эманирования (т.е. при высокой раздробленности пород). Максимальное содержание радона формируется 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 высокой концентрацией радона не ограничено только районами урановых месторождений. Существуют радоновые минеральные воды, концентрация радона в которых может быть весьма значительна (200–10000 Бк и более, см. гл. 12). Минеральные радоновые воды, как правило, формируются в кислых кристаллических породах. Геохимический анализ распространения радоновых минеральных вод показывает, что, хотя эти воды чаще не формируются непосредственно в пределах урановых месторождений, но они все же тяготеют к металлогеническим провинциям, специализированным на радиоактивные элементы. Радоновые минеральные воды известны в пределах района Кавказских Минеральных Вод, Украинского кристаллического массива, кристаллических массивов и молодых впадин Средней Азии и Казахстана.

14.1.8. Фтор

Этот элемент присутствует в рудах большинства генетических и минералогических типов рудных месторождений, особенно редкометалльных (пегматитовых, пневматолито-гидротермальных и др.). Наиболее распространенным минералом фтора в рудах большинства месторождений является флюорит CaF_2 . В рудах, связанных с высокощелочными нефелиновыми сиенитами агпайтового типа, распространен виллиомит NaF . Менее распространенным является селлаит MgF_2 . Эти минералы имеют достаточно хорошую растворимость (табл. 14.6).

Таблица 14.6

Растворимость фторидов в воде

Минерал	Состав	Температура воды, °С	Растворимость, мг/л
Флюорит	CaF ₂	18–22	14,7–22
Селлаит	MgF ₂	18	87
Виллиомит	NaF	20	~42000

Разложение флюорита в зоне гипергенеза заметно интенсифицируется в кислой и щелочной средах. Это связано с особенностями гидролиза флюорита (в кислой среде: $\text{CaF}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$; в щелочной среде: $\text{CaF}_2 \leftrightarrow 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{F}^-$). Из уравнений этих реакций следует, что увеличение концентрации как ионов H^+ , так и ионов OH^- должно сдвигать реакцию в правую сторону. Кроме того, в кислой среде в присутствии окисляющихся дисульфидов разложение флюорита интенсифицируется в связи с процессом сернокислого разложения: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$. Растворимость флюорита также увеличивается в случае присутствия в водах элементов-комплексообразователей, образующих с фтором устойчивые комплексные соединения. Например, в присутствии Al^{3+} в кислой среде растворимость флюорита возрастает вследствие образования фтор-комплексов алюминия $\text{CaF}_2 + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{AlF}_2^+ + \text{Ca}^{2+}$.

Источниками фтора для подземных вод служат также фторсодержащие силикаты (особенно слюды) и фосфаты. Вынос фтора из слюд происходит благодаря их гидратации, например, в зоне гипергенеза мусковит в результате гидратации преобразуется в гидромусковит, лишенный фтора: $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2 \rightarrow \text{K}_{<}\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{12}]\text{OH}_{<12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Содержание фтора в грунтовых водах вне месторождений изменяется от сотых долей до нескольких миллиграммов на литр. На распространение фтора в грунтовых водах влияют горизонтальная гидрогеохимическая зональность грунтовых вод, условия геохимического ландшафта, содержание и формы нахождения фтора в водовмещающих породах, минерализация и химический состав вод. Содержание фтора, как и основных компонентов химического состава грунтовых вод, подвержено горизонтальной гидрогеохимической зональности (табл. 14.7).

В зоне грунтовых вод выщелачивания минимальные содержания фтора характерны для вод высокогорных, тундровых, таежно-мерзлотных, горно-таежных ландшафтов, а максимальные – для вод сухостепных и пустынных ландшафтов. Повсеместно со сменой ландшафтно-геохимической обстановки изменяется и содержание фтора в водах. Особенно типично это для Средней Азии, где со сменой ландшафтов от высокогорных до сухостепных содержание фтора изменяется от 0,2 до 5–7 мг/л. Аналогичные явления наблюдаются и в других регионах.

На фоне общего увеличения концентрации фтора в водах по мере перехода от геохимических ландшафтов зоны выщелачивания к ландшафтам зоны континентального засоления обычно наблюдается локальное влияние пород, обогащенных фтором, пример – воды фтороносных провинций, в которых уровень содержания фтора непропорционально повышен. Например, в Забайкалье содержание фтора в водах мезозойских гранитоидов, являющихся рудообразующими для флюоритовой минерализации, увеличивается до 1,0 мг/л (при обычном содержании

Таблица 14.7

**Фоновые содержания фтора
в грунтовых водах районов рудных месторождений**

Геохимические, климатические и металлогенические особенности регионов	Содержание фтора, мг/л
Грунтовые воды зоны выщелачивания	
Северные районы, высокогорные, горно-луговые, горно-таежные ландшафты; территория распространения многолетней мерзлоты; районы распространения хорошо промытых ледниковых отложений Равнинные территории умеренных широт; слаборасчлененные горные районы; горные районы с многолетней мерзлотой во фтороносных провинциях	0,0n + 0,5
	0,1 + 1,0, реже более
Грунтовые воды зоны континентального засоления	
Степные, сухостепные, пустынные ландшафты	до 7,0
Фтороносные провинции в зоне континентального засоления	до 10

0,2–0,5 мг/л). В Казахстане наиболее высоким содержанием фтора обладают коры выветривания палеозойских гранитов.

Максимальные фоновые содержания фтора присущи грунтовым водам фтороносных провинций в зоне континентального засоления. В этом случае фоновое содержание фтора в грунтовых водах увеличивается до нескольких миллиграммов на литр.

В свою очередь в каждом геохимическом ландшафте распределение фтора зависит от химического состава подземных вод. В связи с разной растворимостью фторидов натрия и кальция переход фтора из пород в подземные воды, а также его содержание в этих водах зависят от величины отношения Na/Ca. При прочих равных условиях содержание фтора в подземных водах увеличивается с ростом величины этого отношения, в этом же направлении возрастает дефицит насыщения вод фтором [Крайнов, Швец, 1980]. Поэтому малокальциевые $\text{HCO}_3\text{-Na}$ подземные воды всегда более благоприятны для извлечения фтора из пород и его накопления в этих водах. Формирование таких вод даже в породах с кларковым содержанием фтора способствует появлению высокой концентрации этого элемента в воде. В связи с этим в любом геохимическом ландшафте всегда отмечается увеличение концентрации фтора при переходе от $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водам. В последних содержание фтора увеличивается с ростом минерализации и достигает обычно n мг/л. В связи с этим же щелочные минерализованные воды содовых озер аридной зоны всегда содержат много фтора ($n \cdot 10 + n \cdot 100$ мг/л). Такие озера распространены во многих регионах аридной зоны. В водах этих озер высокая концентрация фтора находится в парагенезисе с высокими содержаниями вольфрама, молибдена, иногда мышьяка. Количество этих компонентов увеличивается в щелочных озерных водах с ростом их минерализации. Литолого-геохимические особенности пород в области питания содовых озер определяют также частый парагенезис фтора в водах этих озер с ураном, торием, редкоземельными элементами цериевой группы [Крайнов, 1973].

В маломинерализованных подземных водах (минерализация до нескольких граммов на литр) содержание фтора определяется концентрацией каль-

ция, количественно это выражается в подчинении распределения фтора произведению растворимости CaF_2 при данной температуре. В таких водах PR_{CaF_2} контролирует достоверность аналитических определений фтора. В более минерализованных подземных водах высокая концентрация фтора может сосуществовать с высокой концентрацией кальция. Произведение суммарных аналитических активностей кальция и фтора здесь может быть значительно больше PR_{CaF_2} причем превышение увеличивается с ростом минерализации подземных вод. Причина этого явления заключается в том, что в более минерализованных подземных водах значительная часть активности кальция и фтора связана в комплексные соединения (CaF^+ , CaSO_4^0 , BF_n^{4-n} и др.) и исключается из взаимодействий $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ [Крайнов, 1973].

Процессы разложения минералов фтора в пределах фторсодержащих месторождений являются азональными по отношению к рассмотренным процессам формирования фоновых вод. Степень азональности определяется геохимическими и минералогическими особенностями рудных месторождений, среди них надо выделить следующие типы месторождений, которые формируют наиболее обширные и контрастные водные ореолы.

1. Месторождения, залегающие в кислых магматических, а также осадочных породах: 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 концентрациями фтора во вмещающих породах. Содержание фтора в водах различных месторождений, несмотря на различия в их минералогическом составе, более или менее однообразно. Максимальное содержание фтора даже в водах флюоритовых месторождений обычно составляет несколько миллиграммов на литр, так как, во-первых, основным минералом фтора в пределах рассматриваемого типа месторождений является флюорит, растворимость которого незначительна (в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с CaF_2 , должно быть $\sim 7,5$ мг/л фтора). Количество обнаруживаемого в водах месторождений фтора принципиально соответствует этому. Во-вторых, воды месторождений рассматриваемого типа по катионному составу обычно являются кальциевыми.

2. Месторождения в массивах щелочных пород. Среди разнообразных формаций щелочных пород наибольшее распространение и значение имеют нефелиновые сиениты (агпаитового и миаскитового типов), ультраосновные щелочные породы и генетически связанные с ними карбонатиты. С этими формациями связаны месторождения многих редких элементов — ниобия, тантала, редкоземельных элементов, циркония, титана и др. Основными минералами-концентраторами фтора в щелочных породах являются виллиомит в агпаитовых нефелиновых сиенитах и флюорит во всех остальных типах.

Подземные воды в различных щелочных породах резко отличаются по фтороносности. Если в водах (в том числе рудничных), формирующихся в миаскитовых нефелиновых сиенитах, ультраосновных щелочных породах и карбонатитах, концентрации фтора обычны для подземных вод и составляют максимум n мг/л, то фтороносность вод агпаитовых нефелиновых сиенитов, особенно вод горных выработок, которые вскрывают породы с виллиомитом, поистине уникальна. В них формируются резко щелочные (рН до 12), высокоминерализованные (сухой остаток до 65 г/л), чрезвычайно обогащенные

фтором (10–15 г/л) и кремнеземом (10–13 г/л) воды [Крайнов, 1973]. По катионному составу эти воды в соответствии с высокой щелочностью агпаитовых нефелиновых сиенитов характеризуются существенно натриевым составом (до 95–100% ммоль), а кальций в них практически отсутствует (см. главу 15, табл. 15.13).

Первопричина такого различия кроется в разной растворимости минералов фтора – его концентраторов в щелочных породах. Поскольку в агпаитовых нефелиновых сиенитах основным минералом фтора является виллиомит, а в остальных – флюорит, то содержание фтора в водах прежде всего определяется растворимостью этих минералов. В насыщенном растворе, находящемся в равновесии с NaF, содержание фтора может достигать 19 г/л.

Формы миграции фтора в водах различных массивов щелочных пород отличаются. В околонеutralных водах миаскитовых нефелиновых сиенитов, карбонатитов и подобных им пород основную роль среди форм миграции фтора, видимо, играют фторкомплексы алюминия (содержание алюминия в этих водах сопоставимо с таковым фтора). Основные формы миграции фтора в резкощелочных водах агпаитовых нефелиновых сиенитов представлены простыми анионами фтора F^- .

3. Месторождения, залегающие в галогенных породах. Многие галогенные породы обогащены фтором, который обычно имеет парагенезис с бором. Наиболее обогащены фтором бороносные месторождения и породы. Такие месторождения приурочены, как правило, к сводовым частям солянокупольных структур, характеризующихся наличием так называемых гипсовых шляп. Подземные воды гипсовых шляп обычно имеют сульфатно-кальциевый состав при содержании кальция от $n \cdot 10$ до 1000 мг/л и более. Но эти воды могут содержать и высокую концентрацию фтора (до 30 мг/л и более). Начиная с концентрации кальция, равной 400–500 мг/л, фактическое количество фтора в водах галогенных месторождений не подчиняется рассчитанному в соответствии с PP_{CaF_2} . Причины этого заключаются в ранее рассмотренных явлениях комплексобразования, вследствие чего значительная часть суммарной активности кальция и фтора исключается из взаимодействий $Ca^{2+}-F^-$. Миграция фтора в водах галогенных месторождений тесно связана с бором, так как бор образует с фтором устойчивые борфтороксосоединения. Образование таких комплексов только задерживает осаждение фтора кальцием, но не устраняет этот процесс, так как в конце концов содержание фтора в водах галогенных структур уменьшается с ростом содержания кальция. Об этом же свидетельствует и образование вторичного флюорита в гипсовой шляпе солянокупольных структур по следующей схеме:



Уменьшение содержания фтора в подземных водах рудных месторождений происходит вследствие дисперсии фтороносных вод в окружающих фоновых водах, а также в результате образования этими водами флюорита, геарксутита и пр. В простейшем случае флюорит образуется, если в водах выполняется условие $a_{F^-}^2 \cdot a_{Ca^{2+}} > PP_{CaF_2}$. Чаше флюорит образуется при взаимодействии фторсодержащих вод с карбонатами и сульфатами кальция. Гидрогеохимическим условием замещения $CaF_2 \rightarrow CaCO_3$ в равновесной системе, содержащей F^- , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , является выполнение неравенства

$$\frac{a_{F^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}} > \frac{PP_{CaF_2}}{PP_{CaCO_3}} = 2,5 \cdot 10^{-3},$$

а условием замещения $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ в равновесной системе, содержащей F^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} – выполнение неравенства

$$\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} > \frac{\text{ПР}_{\text{CaF}_2}}{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}} = 2,5 \cdot 10^{-7}.$$

Из подземных вод фтор также удаляется в результате его соосаждения с сульфатами и карбонатами кальция и особенно с гидроксидами железа и алюминия. Область сорбции фтора гидроксидами – кислые и околонейтральные среды, в которых полнота сорбции может достигать 95%. Известна также сорбция фтора глинами, особенно засоленными глинами аридной зоны, так как в хлоридных средах глинистые минералы меняют знак своего заряда на положительный.

Подземные воды рудных месторождений – не единственный тип подземных вод с высокой концентрацией фтора. В земной коре имеется много геохимических типов подземных вод (преимущественно напорных), которые содержат высокую концентрацию фтора, соизмеримую с его концентрацией в подземных водах рудных месторождений. Наиболее значимы пластовые натриевые воды артезианских бассейнов: трещинно-жильные (особенно термальные натриевые воды в массивах кристаллических пород зон тектонической активизации), также рассолы галогенных формаций (особенно внутрисолевые). Детальная характеристика геохимических особенностей и условий формирования этих вод приведена в разделе 11.2.7. Здесь отметим только моменты, наиболее важные с позиции поисковой гидрогеохимии. Перечисленные типы подземных вод имеют высокую концентрацию фтора вследствие региональных процессов, влияющих на формирование их химического состава и определяющих в них высокие значения Na/Ca отношения. В большинстве случаев высокая фтороносность этих вод не связана с влиянием фторсодержащей рудной минерализации, поэтому выходы их на поверхность во многих случаях создают эффекты безрудных гидрогеохимических аномалий. Некоторым исключением являются фтороносные термальные трещинно-жильные воды в массивах кристаллических пород, которые в региональном аспекте могут указывать на наличие в данном регионе месторождений флюорита.

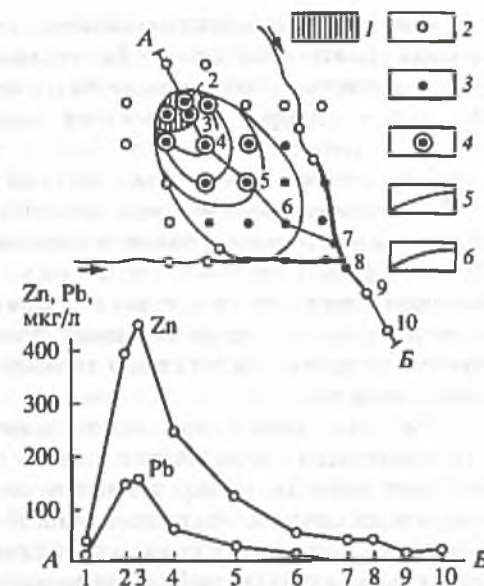
14.2. Основные методические понятия и принципы, используемые при гидрогеохимических поисках рудных месторождений

Методические основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений разработаны А.А. Бродским (1964), Г.А. Голевой (1968), П.А. Удодовым (1973), Б.А. Колотовым (1983), С.Р. Крайновым 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. 14.2). Под этим термином понимают объем подземных и поверхностных вод с измененным химическим составом (содержание и распределение), 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. Водные ореолы рассеяния

рис. 14.2. 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 – линии разреза



вещества формируются вследствие конвективно-диффузионного (при значительной скорости 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. Основное свойство водного ореола – закономерное уменьшение концентраций составляющих его компонентов по потоку подземных вод и в поперечном к нему сечении, а его основная характеристика – величина N_o/N_ϕ (где N_o – ореольная концентрация компонента, а N_ϕ – фоновая). Отнесенная к единице длины эта характеристика превращается в градиент падения концентрации компонента внутри ореола.

Водные ореолы рассеяния зональны, как всякие гидрогеохимические образования. Зональность водных ореолов выражается в уменьшении концентраций слагающих его компонентов по мере удаления от рудных зон, а также в существовании ореолов отдельных компонентов в пределах общего водного ореола. Поясним сказанное. Основным качеством любого водного ореола рассеяния является закономерное уменьшение в нем концентраций компонентов от N_o (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 конкретном водном ореоле зависит от совокупности различных процессов, интенсивность протекания которых в суммарном виде выражается в градиенте падения концентраций отдельных компонентов ореола. Два основных фактора определяют значения этих градиентов в конкретных ореолах – гидродинамический и гидрогеохимический, первый – главный и регламентирующий.

Не вдаваясь в количественную сторону вопроса, отметим следующее. Вещество рассеивается благодаря тому что его определенный объем распределяется в больших (по сравнению с начальным) поперечных сечениях (расходах), закономерно увеличивающихся в направлении потока. 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_o/N_ϕ . При высоких значениях v и малых f/F и N_o/N_ϕ интенсивность рассеяния может быть настолько велика, что водные ореолы месторождений аналитически могут не фиксироваться [Формирование..., 1977].

Математический анализ явлений и механизма рассеяния, проведенный в указанной работе, показал, что фильтрационная дисперсия как неперемное свойство водоносных горизонтов является необходимым и достаточным фактором для формирования ореолов рассеяния вещества в подземных водах. 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, соосаждения, 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 служат такие особенности химического состава, которые несут определенную информацию о вероятности обнаружения рудных зон.

С точки зрения практического использования гидрогеохимического метода на разных стадиях геолого-поисковых работ Б.А. Колотов и другие (1983) разделили гидрогеохимические поисковые признаки на универсальные и специальные. *Универсальные признаки* – такие особенности химического состава, которые являются общими для всех рудных месторождений ($\Sigma M, Zn$) или для отдельных групп этих месторождений ($Zn, \Sigma M, SO_4^{2-}$ для сульфидных месторождений; $F, Li, Rb, Zn, \Sigma M$ – 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, редкометального 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.

Специальные гидрогеохимические признаки – 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, можно расценивать как показатель вероятности наличия определенных минеральных типов месторождений в пределах данной гидрогеологической структуры. Такое деление гидрогеохимических признаков 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 ассигнований, необходимых для получения информации с единицы площади. Следовательно, чем меньше масштаб работ, тем более общими (универсальными)

ми) 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 и др. (1983) количественно оценили 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 – установление общих перспектив региона и выявление районов 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, 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 означает переход от универсальных гидрогеохимических признаков к специальным, при этом по мере детализации работ в комплексе поисковых признаков вводится все больше специальных признаков. С помощью последних оконтуривают рудные узлы, а также 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, потребных для получения этой информации на разных стадиях поисковых работ. Требования к химико-аналитическим методам (к их чувствительности, точности и стоимости) изменяются в зависимости от задач этих работ. Поскольку ассигнования, приходящиеся на единицу площади мелкомасштабных работ, минимальны, то 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 и др.

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 высокими 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, pH и т.д.) отличается от фоновых для данной части структуры. В отличие от понятия водный ореол рассеяния, который генетически связан с разрушающимся месторож-

дением и отражает определенное качество месторождения, 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, вертикальное перетекание подземных вод) или физико-химических процессов, не имеющих 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 водному ореолу (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) устанавливают 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 специальных методических руководствах. В настоящее время интерпретация результатов гидрогеохимических поисков осуществляется на основе вероятностно-статистических методов, использующих стохастические модели гидрогеохимических систем и процессов, что позволяет получать объективные количественные критерии для решения ранее перечисленных задач интерпретации [Формирование ..., 1977].

Преимущества гидрогеохимического метода перед другими поисковыми методами заключаются в их большой потенциальной глубинности; высокой площадной представительности проб воды, что обусловлено значительной протяженностью водных ореолов рассеяния; возможности получать часть результатов непосредственно на месте опробования. К недостаткам метода относятся подчиненность поисков распределению водопроявлений, трудность интерпретации результатов опробования вследствие динамичности гидрогеохимических систем и 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 опробование. Хороший эффект дают мелкомасштабные гидрогеохимические поиски в комплексе с аэрогеофизическими (например, аэрогаммаспектроскопическим) методами. При среднемасштабных работах (1:50 000) гидрогеохимический метод необходимо использовать 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 работ (1:10 000) гидрогеохимический метод является вспомогательным, 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 за рубежом. Во многих странах 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.).

14.3. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности

В 30-е годы прошлого века в целях улучшения прогнозов нефтегазоносности были разработаны гидрохимические, газовые и микробиологические критерии региональной и локальной оценки перспективности территорий на нефть и газ. Основоположник нефтяной гидрогеологии В.А. Сулин (1946) 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 – повышенные содержания Br, B, Ba, Sr, Ra.

В 50-е годы прошлого века 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, Br, NH_4^+ , H_2S , CO_2 , N (биогенный), U, Ra, Cl-Ca и HCO_3^- -Na типы вод (по А.В. Сулину) и углеводородокисляющие бактерии. М.Е. Альтовский (1967) 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 общими процессами 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).

Рассмотрим отдельные группы гидрогеохимических показателей нефтегазоносности.

Состав и упругость растворенных газов. Установлено, что фазовое равновесие в системе растворенный газ → газовая залежь не является закономерностью, 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 и направленность (стадийность) развития нефтегазоносных бассейнов.

Так, молодые отложения, в которых продолжают 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 (например, бассейны Канто и Нингата 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 нефтегазосности 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 (молодую, зрелую, старую), можно прогнозировать наличие залежей и их характер. 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 подземных водах изучают общую газонасыщенность подземных вод, упругость водорастворенных газов и их содержание (абсолютное и относительное).

Под общей газонасыщенностью подземных вод понимается количество растворенного газа в единице объема воды. Она 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 нефтегазосности газонасыщенность подземных вод возрастает в несколько десятков раз по отношению к фону.

Для примера приведем данные о газонасыщенности подземных вод ряда нефтегазосных бассейнов, см³/л: Волго-Уральский 100 + 1300, Западно-Сибирский 2000 + 3000, Среднекаспийский 4000 + 6500, Предкавказский до 9000. Газонасыщенность подземных вод нефтегазосных 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 от $n \cdot 10^{10}$ до $1,5 \cdot 10^{17}$ м³. Только в подземных водах нефтегазосных бассейнов бывш. СССР растворено более 4000 трлн м³ углеводородных газов (табл. 14.8).

Другой 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 $P_r = P_{пл}$. При

Таблица 14.8

Ресурсы растворенных газов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов
[Зорькин, Корценштейн, Стадик и др., 1980]

Геологическая структура	Нефтегазоносный бассейн	Возраст вмещающих отложений	Ресурсы растворенных газов, трлн м ³
Восточно-Европейская платформа	Прибалтийский	PZ ₁	0,01
	Львовский	"	17
	Среднерусский	PR ₃ -PZ	0,3
	Тимано-Печорский	PZ ₂ -MZ	280
	Припятско-Днепровско-Донецкий	PZ ₂	57
	Прикаспийский	PZ ₂ -KZ	980
Сибирская платформа	Иркутский	PR ₃ -PZ	32
	Тунгусский	"	167
	Приверхоянско-Виллюйский	PR ₃ -MZ	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	MZ-KZ	44
	Чу-Сарысуйский	PZ ₂ -MZ	21
	Каракумский (совместно с Устюртом)	MZ-KZ	86

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. Поэтому очень важно знать коэффициент насыщения воды газом P_r/P_g . В зонах взаимодействия газовых залежей с подземными водами значение отношения P_r/P_g приближается к единице.

В подземных водах обычно определяются следующие газы: CH₄, TU, N₂, CO₂, H₂S, He, Ar в относительных единицах (процентах) и абсолютном выражении (обычно в кубических сантиметрах на литр). В качестве показателей нефтегазонасности используются также коэффициенты: бутан/изобутан – для оценки типа залежи (< 0,8 для нефти, > 0,9 для газа); CH₄/TU – коэффициент сухости газов; TU/CH₄ – коэффициент жирности газов; CH₄/C₂H₆ и CH₄/C₃H₈ – коэффициенты для определения типа залежи; He/Ar – коэффициент закрытости недр; ¹²C/¹³C – изотопное отношение углерода (служит для определения типа залежи, так как в водах нефтяных и газоконденсатных залежей наблюдается утяжеление изотопного состава углерода).

Иногда используется также парциальная упругость отдельных газов (CH₄, 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_a	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
ΣТУ	14,26	14,77	14,00	4,17
N ₂	6,55	6,21	21,72	29,05
Концентрация жирности, ΣТУ/CH ₄	0,18	0,20	0,19	0,16
Коэффициент степени обогащения углеводородами, $C_n H_{2n+2}/N_2$	14,1	12,7	3,3	2,3

Содержание и состав растворенных органических веществ. Органические вещества, растворенные в подземных водах, могут, с одной стороны, сами быть источником для образования нефти и газа, а с другой – переходить из нефтяной залежи в воду в результате конвективного и 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 ($O_{вод}$, $O_{перм}$ и др.), бензол, толуол, фенолы, жирные кислоты, карбонильные соединения (спирты, сложные эфиры) и др. Иногда применяются различные соотношения показателей органического вещества ($O_{вод} : O_{перм}$; $C_{хл} : C_{орг\ общ}$ и др.). Пример изменения содержания органического вещества в водах по мере удаления от нефтяной залежи приведен в табл. 14.9.

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 присуща определенной стадии гидрогеологи-

Таблица 14.9

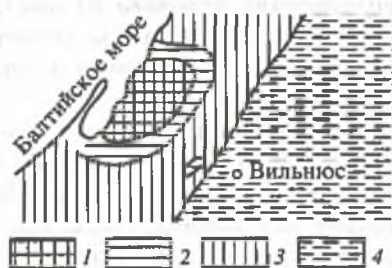
Изменение содержания растворенных органических веществ в пласте одного из месторождений Западно-Сибирского бассейна

Расстояние от водонефтяного контакта	Соединение, мг/л			$O_{вод}$	$O_{вод}/O_{перм}$
	бензол	летучие фенолы	нелетучие фенолы		
На контакте	2,30	1,10	0,86	11,42	73
Несколько метров	0,16	0,97	0,71	0,84	13
450 м	0,08	0,37	Не обн.	1,97	4
850 м	0,05	0,35	"	–	–

ческого развития нефтегазоносного бассейна, ей соответствует специфический набор гидрогеохимических показателей, основанных на ионно-солевом составе вод. Среди них выделяют показатели закрытости структур, такие как бромный¹ или хлор-бромный показатели метаморфизации вод (rNa/rCl), сульфатности ($\frac{\Sigma SO_4}{\Sigma Cl} \cdot 100$) и др. Стандартных значений этих показателей, свидетельствующих о наличии или отсутствии нефтегазоносности, привести нельзя, так как в каждом районе они будут разными. Можно лишь констатировать, что высокое значение бромного показателя, низкие хлор-бромного, натрий-хлорного и сульфат-хлорного свидетельствуют о благоприятных условиях для сохранения нефтяной и газовой залежи (рис. 14.3).

Рис. 14.3. Изменение значений бромного коэффициента ($Bг/H \cdot 100$) в подземных водах вендско-кембрийского комплекса Южной Прибалтики

1 - <40; 2 - 30+40; 3 - 20+30; 4 - <20



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 можно использовать в нескольких направлениях. Главное из них — выявление наличия углеводородов, потребляемых бактериями в процессе их жизнедеятельности. На этом свойстве бактерий основана так называемая водно-бактериальная съемка. 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 (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 нафтеновые кислоты и др. При использовании микробиологических показателей следует учитывать экологические условия развития микрофлоры, о чем говорилось выше.

В заключение отметим, что наибольший геологический эффект при поисках и разведке месторождений нефти и газа можно получить лишь при комплексном использовании различных нефтегазопроисковых показателей.

¹⁹ $(Bг/H) \cdot 100$ или $\frac{Bг}{\Sigma \text{солей} \cdot H} \cdot 100$, где H — глубина залегания водоносного горизонта.

Глава 15

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМ

В 1935 г. акад. А.Е. Ферсман, отмечая 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 в 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 динамическая 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 другими видами деятельности человека. В процессе взаимодействия человека с геологической средой, т.е. между искусственными и естественными объектами Земли, возникает сложная природно-техногенная геосистема с измененным химическим составом подземных вод.

15.1. Загрязнение подземных вод, влияние загрязняющих веществ на химический состав подземных вод

15.1.1. Основные 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, его можно ликвидировать 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, которые изменяют первоначальный химический состав и физические свойства вод. Сточные воды подразделяются на неочищенные, недостаточно

Таблица 15.1

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*
Ba	0,7	2	Na	200	2
Be	0,0002	1	Ni	0,02	2
B	0,5	2	Nb	0,01	2
Br	0,2	2	Hg	0,0005	1
V	0,1	3	Pb	0,03	2
Bi	0,1	2	Se	0,01	2
W	0,05	2	Sr	7,0	2
Fe	0,3	3	Sb	0,005	2
Cd	0,001	2	Tl	0,0001	1
Co	0,1	2	Te	0,01	2
Si	10,0	2	Ti	0,1	3
Li	0,03	2	P (элементарный)	0,0001	1
Mn	0,1	3	F	1,5	2
Cu	1,0	3	Cr(VI)	0,05	3
Mo	0,25	2	Cr(III)	0,5	3
As	0,05	2	Zn	1,0	3

* Классы опасности: 1 – чрезвычайно опасные; 2 – высокоопасные; 3 – опасные; 4 – умеренно опасные.

очищенные и нормативно-очищенные. Пока далеко не все стоки являются очищенными. Основные загрязнители подземных вод – промышленные, животноводческие и коммунально-бытовые стоки. Подземные воды сильно загрязняются и в результате внесения сельскохозяйственных удобрений и ядохимикатов на поля. В связи с этим в практике изучения загрязняющих веществ подземных вод выделяют промышленное, сельскохозяйственное и коммунально-бытовое виды загрязнений. В последние годы все более опасным становится радиоактивное загрязнение подземных вод, оно выделяется в особый вид загрязнения. При оценке качества подземных вод, подвергшихся загрязнению, используют перечень вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования. Число вредных веществ, нормируемых в этом перечне, непрерывно увеличивается вследствие усложнения химического состава стоков загрязняющих веществ. В список нормируемых вредных веществ входит уже более 1500 наименований; ПДК отдельных химических элементов из этого перечня приведены в табл. 15.1.

Этот перечень нормирует концентрации далеко не всех химических элементов, обнаруживаемых в загрязненных подземных водах, в которых современными аналитическими средствами обнаружено весьма большое число химических элементов, при этом их максимальные концентрации могут быть чрезвычайно значительны (рис. 15.1).

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	1						1	2
II	3	4	5	6	7	8	9	10
III	11	12	13	14	15	16	17	18
IV	19	20	21	22	23	24	25	Триада переходных элементов
V	29	30	31	32	33	34	35	36
VI	37	38	39	40	41	42	43	44
VII	47	48	49	50	51	52	53	54
VIII	55	56	57	72	73	74	75	76
IX	79	80	81	82	83	84	85	86
X	87	88	89	104				

ЛАНТАНОИДЫ

58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

АКТИНОИДЫ

90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----

15.1.2. Общие свойства основных видов загрязнения подземных вод

Промышленное загрязнение включает весьма много 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 естественным процессам формирования химического состава подземных вод. Среди неорганических веществ известны цианиды, роданиды и др., а среди органических веществ – нефтепродукты, хлорзамещенные углеводороды, хлороформ, ацетон, фенолы, диоксин, бенз(а)пирен, различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) 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. Отмечается, что 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 атмосферных осадках, выпадающих в промышленных районах, концентрации As , Se , Sb , Cr , V , Cu , Zn , Pb , Cd , Ag , Hg , Ni и ряда других элементов уже в десятки и сотни раз превышают фоновые. Более того, в некоторых регионах постоянно выпадают кислые дожди с $\text{pH} < 4$ и щелочные с pH до 9 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 загрязнения подземных вод является работа автомобильного транспорта. Так, изучение временных изменений химического состава грунтовых вод вдоль шоссеных дорог показало прогрессирующее увеличение в водах концентраций ряда токсичных компонентов, особенно свинца и соединений азота.

Сельскохозяйственное загрязнение связано с выносом из почвы ядохимикатов и удобрений дождевой или ирригационной водой. Большой вред приносят стоки от животноводческих комплексов, ферм, птицеферм и др. Загрязнение подземных вод такими стоками приводит к увеличению в них содержания соединений азота, фосфора, хлора, различных органических веществ. На участках утечки силосных стоков в подземных водах 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 органические вещества, содержащиеся в стоках, активно окисляются кислородом подземных вод. В результате концентрация кислорода в подземных водах уменьшается, соответственно уменьшается и их окислительно-восстановительный потенциал. В связи с этим среди соединений элементов, имеющих переменную валентность, в таких подземных водах преобладают соединения низшей степени окисленнос-

ти: среди соединений азота – 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 концентрации этих форм резко увеличиваются, что выводит подземные воды из разряда кондиционных. Более того, снижение окислительно-восстановительного потенциала (до значений менее 100 мВ) способствует деятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов, 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).

Важнейшая причина сельскохозяйственных загрязнений – внесение на поля различных удобрений и ядохимикатов (пестицидов). Значительная часть соединений азота, фосфора, калия, вносимых с удобрениями, не усваивается растениями и уходит в подземные воды. В результате 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 изменение соотношений между натрием и калием в сторону калия. Уже известны случаи, когда величина отношения Na/K в грунтовых водах становится менее единицы.

Особо важная проблема сельскохозяйственного загрязнения подземных вод – последствие внесения пестицидов. В течение многих лет в связи с использованием их в сельскохозяйственном производстве непрерывно нарастает их концентрация в подземных водах, особенно в южных регионах. Детальная характеристика влияния сельскохозяйственных загрязнений на качество подземных вод дана в специальной работе [Крайнов, Закутин, 1993].

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 коммунальных сетей 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, входящие в состав синтетических моющих средств. В целом при бытовом загрязнении могут возрастать 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, уменьшается концентрация 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 переменного-валентных 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+} .

15.2. Характеристика геохимических свойств веществ, наиболее загрязняющих подземные воды

15.2.1. Соединения азота

Общие геохимические принципы распределения различных соединений азота в подземных водах. Едва ли не в каждой стране 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 служат азотные сельскохозяйственные удобрения, отходы животноводства, коммунально-бытовые стоки, стоки промышленных предприятий. Значимость этих источников различна в разных районах, но в большинстве из них основной причиной увеличения концентраций азотных соединений в подземных водах являются сельскохозяйственные азотные удобрения. Аммиачные и нитратные удобрения 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 до 10 г/л NO_3^- , 15 г/л NH_4^+ , сотни миллиграммов на литр NO_2^- [Крайнов и др., 1989]. Это намного 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 растворенных 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 (526 г/кг при 20 °С). 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 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$, 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^+ , поскольку в ходе реакции образуется OH^- , то увеличивается pH среды.

3. Нитрат NO_3^- и нитрит NO_2^- образуют хорошо растворимые соединения с дущими 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 1288, 845, 876 и 829 г/кг соответственно. Хорошо растворимы также соединения NH_4^+ с главными анионами химического состава подземных вод. Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4HCO_3 в воде составляет 754, 375, 217 г/кг соответственно при 25 °С. Значительные растворимости соединений нитратов и нитритов с катионами подземных вод,

а также соединений аммония с 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, поэтому их содержания должны увеличиваться при концентрировании подземных вод; б) образование твердых труднорастворимых 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 с энергиями гидратации одновалентные катионы, присутствующие в подземных водах, по способности сорбироваться образуют следующий ряд: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Это означает, что в сорбционных процессах NH_4^+ более активен, чем Na^+ и K^+ и способен вытеснять их 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, что микробиологическое восстановление и окисление происходят только при определенных Eh–pH условиях, чем определяется закономерная 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. 15.2.

Из данных, приведенных на рис. 15.2, следует, что в околонейтральных подземных водах при $\text{Eh} > 200$ 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. 15.3 показано, как увеличиваются концентрации NO_3^- в подземных водах с ростом их Eh и как повышаются концентрации NH_4^+ по мере снижения Eh.

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

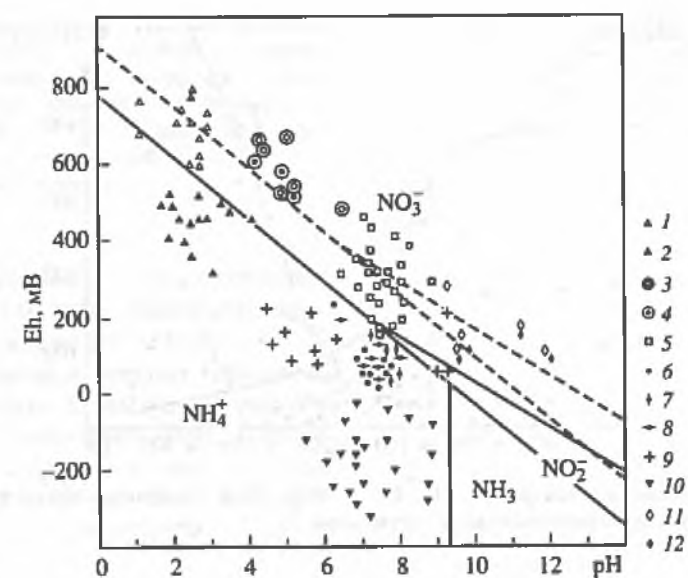


Рис. 15.2. Расположение фигуративных точек природных вод с повышенным содержанием соединений азота на диаграмме полей их устойчивости в координатах Eh–pH

Источники соединений азота (их преобладающие состояния в водах): кислые стоки промышленных предприятий: 1 – NO_3^- ; 2 – NH_4^+ атмосферные осадки: 3 – NO_3^- ; 4 – NH_4^+ ; 5 – минеральные удобрения (NO_3^-); 6 – стоки промышленных предприятий с высоким содержанием неокисленных органических веществ (NH_4^+), 7 – органические удобрения (NH_4^+), 8 – отходы животноводства (NH_4^+), 9 – воды глубоких горизонтов нефтегазоносных структур (NH_4^+), 10 – сульфидные стоки промышленных предприятий (NH_4^+); щелочные стоки промышленных предприятий: 11 – NO_3^- ; 12 – NH_4^+

катионами химического состава подземных вод велика, всегда происходит увеличение концентраций этих анионов с ростом минерализации подземных вод, особенно в случае их испарительного концентрирования. Последнее определяет формирование горизонтальной зональности концентрации нитратов в грунтовых водах. Эта зональность выражается в том, что при прочих равных условиях в сельскохозяйственных районах существует закономерное увеличение концентрации 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 несколько миллиграммов на литр, при этом обнаруживается положительная корреляционная связь между концентрациями нитратов и хлора. Основная причина такой горизонтальной климатической зональности в распределении соединений азота заключается в испарительном концентрировании грунтовых вод верхних горизонтов. Это общее явление, характерное для сельскохозяйственных районов аридной зоны.

В связи с таким поведением соединений азота в подземных водах существуют различные виды их распределения в грунтовых водах гумидной и аридной зон. Для грунтовых вод гумидной зоны в региональном отношении характерны фоновые концентрации соединений азота менее ПДК. Их высокие концентрации в этой зоне локальны, они приурочены только к участкам и зонам интенсивного использования азотных удобрений, промышленных, коммунальных и животноводческих загрязнений, при этом часто в связи с высокой

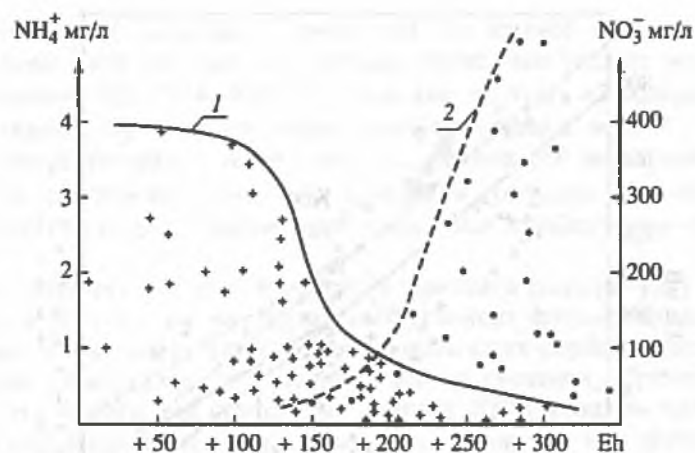


Рис. 15.3. Изменение концентраций NH_4^+ (1) и NO_3^- (2) в подземных водах в зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала

интенсивностью водообмена концентрация нитратов в грунтовых водах этих участков не достигает ПДК. Совершенно иная картина наблюдается в аридной зоне. Здесь общий фон концентрации нитратов в подземных водах в связи с их повышенной минерализацией уже увеличен. Поэтому внесение большой массы удобрений достаточно часто приводит к превышению концентрации нитратов над ПДК.

Существует и вертикальная зональность в распределении форм и концентраций азота в подземных водах. При постоянно высоких ($> 200\text{--}250$ мВ) значениях окислительно-восстановительного потенциала подземных вод существуют вертикальные изменения концентрации NO_3^- с глубиной. На современном этапе нитратного загрязнения максимум концентрации нитратов приурочен к самым верхним горизонтам грунтовых вод. Высокая концентрация нитратов чаще обнаруживается в грунтовых водах до глубины 10 м. Такое распределение нитратов в грунтовых водах отражает распределение соединений азота в твердой фазе верхних горизонтов. Известно, что максимум содержания азота в почвах и корках выветривания обнаруживается до глубины 3 м, но в последнее время наблюдаются тенденции к продвижению фронта загрязнения подземных вод соединениями азота на глубину.

Специальные исследования динамики нитратов в зоне аэрации показали, что скорость движения их повышенной концентрации составляет 1–5 м/год. Поэтому во многих регионах, где уже длительное время используются азотные удобрения, высокая концентрация нитратов наблюдается уже на глубине 60–100 м, причем не только в грунтовых водах, но уже и в водах напорных водоносных горизонтов.

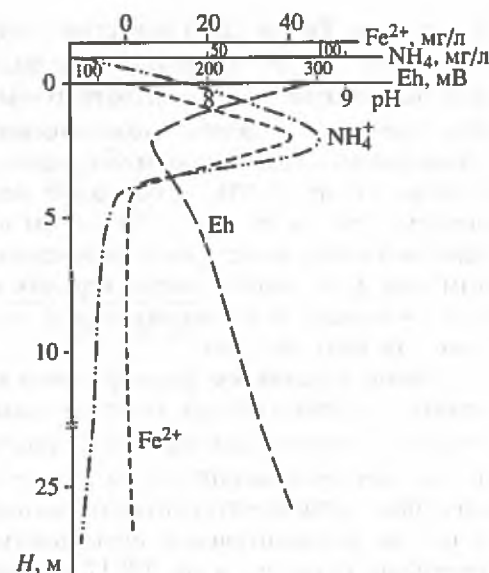
Если в геохимическом разрезе подземных вод существует изменение их окислительно-восстановительного состояния, то соответствующим образом закономерно изменяются миграционные формы и концентрация азота. Различают два типа таких вертикальных изменений миграционных форм и концентраций азота – прямой и обратный. Прямой тип изменения миграционных форм азота наблюдается в тех случаях, когда азотные удобрения поступают в гидрогеохимическую систему, характеризующуюся прямой окислительно-восстановительной

Рис. 15.4. Инверсионный тип окислительно-восстановительной зональности подземных вод на участках их загрязнения стоками животноводства: показано изменение концентраций NH_4^+ и Fe^{2+} в подземных водах с увеличением глубины их залегания, по [Крайнов, Закутин, 1989]

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.

Трансформация форм азота в нижних горизонтах подземных вод в этом случае обычно ведет к резкому уменьшению в них суммарной концентрации азота, поскольку в результате образования NH_4^+ азот сорбционно удаляется 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. 15.4). Вследствие этого происходит своеобразная инверсия миграционных форм азота, и в верхних горизонтах грунтовых вод 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 значениями Eh концентрация NH_4^+ может достигать нескольких граммов на литр. Такие сложные в геохимическом и токсикологическом отношении 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 складываются там, где в подземные воды поступают стоки промышленных азотно-туковых предприятий. Известны экстремальные случаи, когда в подземных водах районов, где расположены такие предприятия, концентрация NH_4^+ увеличивалась до 15 000 мг/л, при этом значение pH возрастало до 12, а окислительно-восстановительный потенциал уменьшался до +100 мВ и менее.

Проблема, связанная с увеличением концентрации аммония в подземных водах верхних водоносных горизонтов. Эта проблема стала наиболее острой в течение последнего десятилетия. Процесс замены нитратного загрязнения на аммонийное распространяется как в России, так и во всех развитых странах, что ведет к сильному увеличению концентрации NH_4^+ в водах верхних водоносных



горизонтов. Так, в США известны содержания NH_4^+ до 2 г/л и более, в Литве и Молдавии – до 5–7 г/л [Крайнов и др., 1989]. Токсичность NH_4^+ гораздо выше, чем NO_3^- , поэтому смена нитратного загрязнения на аммонийное приводит к существенному ухудшению экологического состояния подземных вод. Подробно геохимия аммония в подземных водах рассмотрена нами в специальной статье [Крайнов и др., 1995], ее основной вывод: в связи с увеличивающимся загрязнением подземных вод и снижением их окислительно-восстановительного потенциала в настоящее время происходит повсеместное увеличение концентрации аммония в подземных водах верхних водоносных горизонтов, соответственно резко ухудшается их экологическое состояние. Рассмотрим только геохимическую суть этого явления.

Главным условием формирования высокой концентрации аммония в загрязненных подземных водах является создание таких Eh–pH ситуаций, которые определяют термодинамическую стабильность в них иона NH_4^+ . Такие ситуации сейчас весьма часто возникают во многих промышленных и сельскохозяйственных регионах, характеризующихся так называемой обратной (инверсионной) окислительно-восстановительной зональностью подземных вод. Как нами было показано ранее [Крайнов и др., 1991], основная причина образования такой инверсионной зональности – поступление различных загрязняющих стоков, содержащих неокисленные органические вещества, в подземные воды верхних водоносных горизонтов. В результате происходит активное потребление из подземных вод кислорода на окисление органических веществ, окислительно-восстановительный потенциал этих вод быстро снижается.

Так известно (Ропел, 1987), что при орошении сельскохозяйственных территорий животноводческими и коммунально-бытовыми стоками вертикальный градиент уменьшения содержания O_2 в зоне аэрации может составлять 1–2 мг/л на 1 см. В результате этого концентрация кислорода в грунтовых водах снижается до нескольких миллиграммов на литр или он вообще исчезает, а их Eh уменьшается от 400–500 до 100–250 мВ. Таким образом, уже в верхних водоносных горизонтах подземных вод создаются термодинамические условия, благоприятные для стабильного существования и накопления в них иона NH_4^+ . Это положение достаточно быстро реализуется в увеличении концентрации аммония в самых верхних частях гидрогеологического разреза (рис. 15.5).

Другое условие заключается в существовании мощных источников NH_4^+ , загрязняющего подземные воды в промышленных и сельскохозяйственных регионах. Известны три основных типа таких источников: минеральные удобрения, сельскохозяйственные и промышленные стоки, атмосферные осадки. В практике сельскохозяйственного производства широко используют аммонийные и амидные удобрения с очень высокими концентрациями NH_4^+ и NH_2 : аммиачная вода (растворимость NH_3 529 г/кг), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (растворимость 754 г/кг), NH_4Cl (372 г/кг), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (353 г/кг), мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (1000 г/кг). Аммоний этих удобрений далеко не полностью усваивается почвами и растениями, поэтому значительные его массы уходят в грунтовые воды. Ранее эти массы в грунтовых водах при высоких значениях Eh трансформировались в процессе нитрификации в анионы NO_3^- . Сейчас во многих сельскохозяйственных регионах вследствие снижения Eh грунтовых вод процесс нитрификации подавлен или вообще уже не происходит.

Значительные массы аммония привносятся в подземные воды сельскохозяйственными, коммунально-бытовыми и промышленными стоками. Концентрация

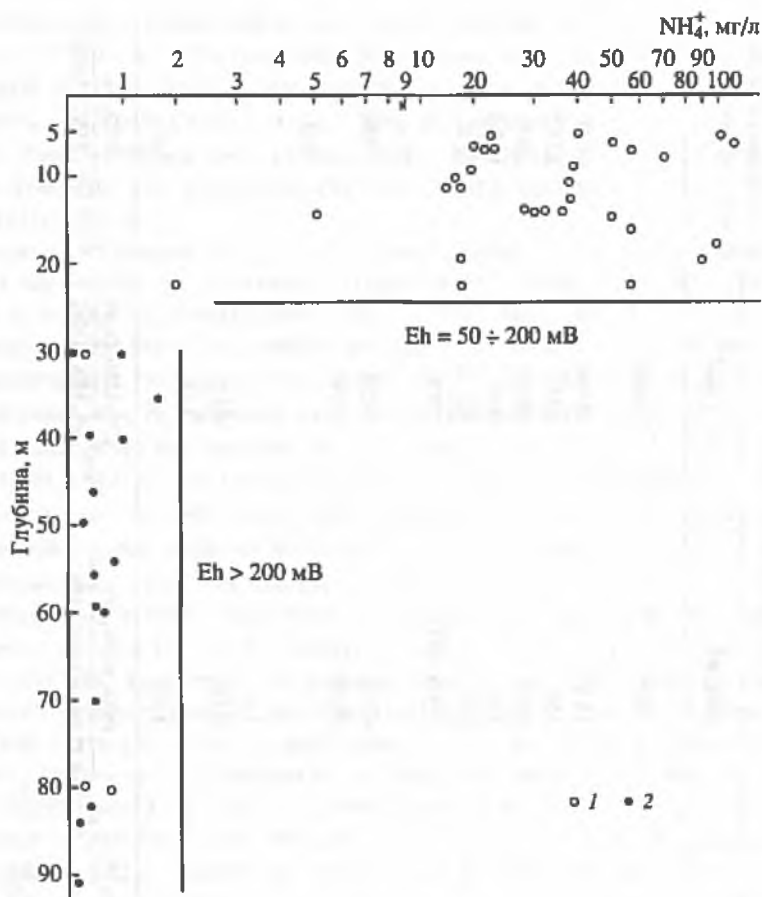


Рис. 15.5. Изменение концентрации аммония в загрязненных грунтовых и напорных водах при увеличении глубины их формирования в сельскохозяйственных регионах

1 – грунтовые воды районов интенсивного использования стоков животноводства для удобрения;
2 – напорные воды подстилающих водоносных горизонтов, по В.П. Закутину

NH_4^+ в таких стоках может быть устрашающей. Так, в стоках свиноводческих ферм известны концентрации, достигающие 80 000 мг/л [Voigt, 1990], а концентрации в 1000–10 000 мг/л являются обычными (табл. 15.2). Очистка и осветление таких стоков далеко не всегда приводят к освобождению их от аммония. Так, по нашим данным [Крайнов и др., 1993], состав осветленных стоков свиноводческого комплекса “Швеса” (Варенский район, Литва) после биологической очистки можно выразить следующей формулой:

$$M_{1,3} \frac{\text{HCO}_3 61 \text{NO}_2 24 \text{Cl} 6 \text{NO}_3 3}{\text{NH}_4 53 \text{Mg} 21 \text{Ca} 1 7} \text{ при общем содержании } \text{NH}_4^+ \text{ несколько десятков мг/л.}$$

Среди промышленных стоков высокими концентрациями аммония выделяются стоки азотно-тукового производства (концентрация NH_4^+ до 15 000 мг/л), а среди коммунально-бытовых стоков – стоки районов свалок, в которых известны концентрации аммония, приближающиеся к 1000 мг/л. Определенный

Таблица 15.2
Химический состав навозных стоков, мг/л

Компоненты и показатели	Фермы крупного рогатого скота	Свиные фермы	Бесподстилочный навоз*		Стоки животноводческого комплекса
			жидкий	твердый	
ΣN	-	-	4370	58800	-
NH_3	500-7800	300-82000	-	-	-
NH_4^+	-	-	1430	20800	1075
Na^+	315-2600	400-770	150	485	827,3
K^+	250-8300	2700-7700	4978	4800	1800
Ca^{2+}	100-2900	1500-2600	138	249	615,8
Mg^{2+}	60-600	6000-7000	270	48	125
PO_4^{3-}	155-1850	220-2800	P_2O_5 900	1200	-
SO_4^{2-}	400-500	500-3000	-	-	72,4
HCO_3^-	3800	-	4578	4026	10960
CO_3^{2-}	-	-	2016	2160	-
Cl^-	120-2400	150-2060	-	-	39,0
B^-	3,6	3,6	-	-	-
Mn^{2+}	31,4	27,3	1,6	1,9	-
Cu^{2+}	3,7	6,9	0,16	0,05	-
Zn^{2+}	19,2	36,8	-	0,19	-
pH	6,0-7,8	6,8-8,5	7,15	-	7,6
Формула химического состава*	$M_{5,8} HCO_3 82 SO_4 11 NH_3 54 Na 21 K 10$	$M_{1,17} SO_4 61 Cl 25 PO_4 14 Mg 73 Ca 11 K 10$	$M_{13,5} HCO_3 53 CO_3 47 K 52 NH_3 34 Mg 9 Ca 3 Na 2$	$M_{32,5} CO_3 52 HCO_3 48 NH_3 88 K 11 Na 2$	$M_{15,5} HCO_3 98 NH_3 33 K 25 Na 20$
	$M_{26,9} Cl 69 PO_4 20 NH_3 52 K 2 Ca 13$	$M_{10,1} SO_4 41 Cl 139 PO_4 12 NH_3 93 K 4$			

* Данные Т.Н. Хруслевой.

** Для нижнего и верхнего пределов соответственно.

вклад в загрязнение грунтовых вод аммонием вносят также атмосферные осадки. Так, еще в 1963 г. А.А. Колодяжная, изучавшая химический состав атмосферных осадков промышленного региона, установила, что концентрация NH_4^+ в них варьировала в пределах 0,4–10,0 мг/л при экстремальных значениях 20–50 мг/л. В связи с общим загрязнением среды в атмосферных осадках промышленных регионов известна уже концентрация NH_4^+ , достигающая и даже превышающая 100 мг/л (Mrose, 1964).

Резюмируя изложенное, приходится констатировать, что в настоящее время в верхних водоносных горизонтах создается ситуация, характеризующаяся сочетанием мощного источника аммония с благоприятными Eh–pH условиями для его концентрирования в подземных водах. Этому также способствует отсутствие геохимических барьеров, осаждающих NH_4^+ в зоне деятельности загрязненных подземных вод. Все соединения аммония с ведущими анионами подземных вод имеют высокую растворимость (так, растворимость NH_4HCO_3 составляет 217 г/кг; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 754 г/кг и т.д.), поэтому ни один компонент химического состава подземных вод не может лимитировать накопление в них NH_4^+ . Как уже было отмечено, единственная возможность осаждения NH_4^+ в зоне деятельности подземных вод – его сорбционное (ионообменное) осаждение мелкодисперсными глинистыми образованиями. Одновалентные катионы по сорбционной способности соосаждаются на глинах образуют ряд $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, это означает, что NH_4^+ теоретически должен быть более активным по способности сорбционно осаждаться мелкодисперсными образованиями, чем другие катионы. Но действие такого геохимического барьера в зоне действия загрязненных подземных вод ограничено. Причина в том, что ионообменный комплекс мелкодисперсных образований в районе загрязненных стоков, как правило, уже заполнен как другими катионами (в том числе, двух- и трехвалентными), так и катионами NH_4^+ , поэтому в большинстве промышленных и сельскохозяйственных регионов мелкодисперсные глинистые образования уже не способны осаждать NH_4^+ из подземных вод. Наоборот, эти мелкодисперсные образования сами становятся дополнительными источниками NH_4^+ для подземных вод. Исключением из этого правила надо считать так называемые обновляющиеся и новообразующиеся мелкодисперсные образования в корях выветривания и зонах окисления сульфидных месторождений.

Геохимические типы загрязненных подземных вод с высокой концентрацией аммония. Существуют два основных типа таких высокоаммонийных вод: а) околонейтральные воды с высокой концентрацией органических веществ и низкими положительными значениями Eh и б) щелочные воды с низкими положительными и отрицательными значениями Eh (табл. 15.3).

Околонейтральные воды с высокой концентрацией органических веществ и низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала. Такой геохимический тип аммонийсодержащих подземных вод выделен нами только после детального изучения загрязненных вод с высокими концентрациями органических веществ [Крайнов и др., 1993]. Оказалось, что в таких водах высокая концентрация органических веществ всегда приводит к закономерному и парагенетическому увеличению в них концентрации аммония, они обычно формируются в районах промышленных и сельскохозяйственных предприятий, которые допускают утечки стоков, содержащих различные органические вещества, и в районах коммунально-бытовых свалок. Концентрация

Таблица 153
Химический состав аммонийсодержащих загрязненных подземных вод, мг/л

Компоненты и показатели	Околонейтральные воды с высоким содержанием органических веществ		Щелочные подземные воды в районе азотно-тукового комбината (Прибалтика)	
	поровые воды пород в районах сельскохозяйственных загрязнений		№ 1	
	глубина 10 м	глубина 8,6 м	№ 2	
H ⁺	—	—	—	—
OH ⁻	—	—	219,0	964,0
NH ₄ ⁺	13050	1350	400	937
Na ⁺	460,0	69,0	313,0	1008
K ⁺	93,6	60,45	58,5	
Mg ²⁺	120,0	546,0	10,0	2,0
Ca ²⁺	1000,0	420,0	10,0	6,0
HCO ₃ ⁻	427,0	122,0	798,0	1056,0
SO ₄ ²⁻	24520,8	2256,0	132,0	108,0
Cl ⁻	9506,0	3080,0	99,0	264,0
NO ₃ ⁻	1112,9	561,0	280,0	475,0
C	840,0	50,4	—	—
pH	7,45	7,05	9,3	9,7
Eh, мВ	—	—	210	170
Минерализация	50290	8465,7	1900	4500
Формула химического состава	M _{50,29} SO ₄ 63 Cl 134 NH ₄ 90 Ca 6	M _{8,5} Cl 160 SO ₄ 32 NH ₄ 51 Mg 31	M _{1,9} CO ₃ 36 OH 135 NO ₃ 12 NH ₄ 60 (Na + K) 40	M _{4,5} OH 59 CO ₃ 18 NO ₃ 8 NH ₄ 54 (Na + K) 46

аммония в таких водах может достигать 13 000 мг/л и более при общем аммонийном геохимическом типе вод, при этом наблюдается резкое (до 60–70%) преобладание концентрации NH_4^+ над другими катионами (табл. 15.3).

Такой тип аммонийсодержащих вод в геохимическом отношении изучен пока совершенно недостаточно, хотя среди загрязненных аммонийсодержащих вод он наиболее распространен. Пока можно констатировать следующее.

1. Высокая концентрация NH_4^+ в этом геохимическом типе аммонийсодержащих подземных вод может геохимически ассоциировать с различными химическими группами органических веществ. Так, в водах свалок, по данным [Milde и др., 1990], максимальное содержание NH_4^+ , достигающее 945 мг/л, ассоциируется с различными видами углеводов (тетрахлорэтаном, трихлорэтаном и др.). Пока не установлено, какие химические типы техногенных органических веществ имеют наибольшее значение в генерации NH_4^+ .

2. Аммонийсодержащие воды с высокой концентрацией органических веществ всегда имеют околонейтральную реакцию среды (рН изменяется в пределах 5,5–7,5), а их окислительно-восстановительный потенциал имеет низкие положительные значения. Такие Eh–рН-параметры определяют термодинамическую устойчивость катиона NH_4^+ в растворах.

3. В этом типе аммонийсодержащих вод существуют определенные зависимости между концентрациями NH_4^+ и NO_3^- . Генетически это заключается в том, что первичным соединением азота в среде является NH_4^+ , формирующийся в результате аммонификации органических веществ, а NO_3^- – вторичное соединение, образующееся вследствие нитрификации аммония при аэрировании загрязненных вод. Поэтому высокая концентрация NH_4^+ часто сопровождается значительным содержанием NO_3^- . Соотношения между этими компонентами определяются длительностью формирования загрязненных вод – чем больше время формирования этих вод, тем больше равновесие в системе $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ сдвигается в сторону NO_3^- . Среди аммонийсодержащих подземных вод этого геохимического типа по уникальному содержанию NH_4^+ выделяются так называемые поровые воды, отжимаемые из пород зоны аэрации или верхних водоносных горизонтов. Если в грунтовых водах рассматриваемого геохимического типа концентрация NH_4^+ , как правило, не превышает 1000 мг/л, то в поровых водах, отжатых из тех же пород, концентрация NH_4^+ приближается к 15 000 мг/л (табл. 15.3). Вероятны следующие причины формирования столь высокой концентрации NH_4^+ в поровых водах: меньшая степень взаимодействия поровых вод со свободными незагрязненными грунтовыми водами; более активный процесс аммонификации; сохранение продуктов аммонификации в закрытой системе поровых вод и др.

Щелочные воды с низкими положительными и отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала. Максимальное содержание NH_4^+ в этом геохимическом типе загрязненных подземных вод достигает 1000 мг/л и более (табл. 15.3), в классическом виде такие воды формируются в районах азотно-туковых и коксохимических предприятий, допускающих стоки аммиачных вод в среду. Эти воды изучены нами в районах таких предприятий в Литве, выделим их наиболее характерные особенности [Крайнов и др., 1995].

1. В этих водах отчетливо выражено экспоненциальное увеличение концентрации NH_4^+ с ростом рН воды (рис. 15.6). Воды с максимальным содержанием NH_4^+ являются и наиболее щелочными (рН до 11–12). Сопоставляя этот факт с

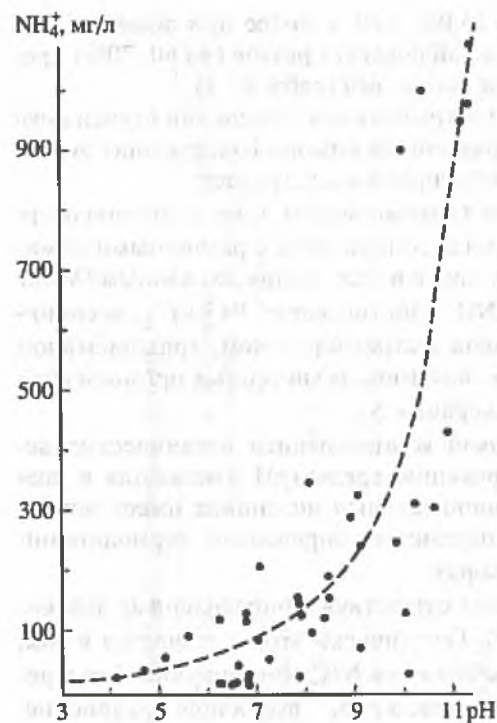


Рис. 15.6. Изменение концентрации аммония NH_4^+ при увеличении pH загрязненных подземных вод

Eh–pH-диаграммой термодинамической стабильности соединений азота в растворах, мы пришли к выводу, что первичной основой геохимических процессов, происходящих в этом типе загрязненных вод, является соединение NH_3 . При этом одновременный рост концентрации аммония и pH, вероятнее всего, связан с реакцией гидролиза NH_3 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$).

2. Положение фигуративных точек щелочных аммонийсодержащих вод на Eh–pH-диаграмме соединений азота в поле стабильности окисленных форм азота (рис. 15.2) свидетельствует, что в данном случае мы имеем дело не с равновесной системой соединений азота, а с их метастабильными состояниями, в которых должны происходить активные трансформации восстановленных

форм азота в окисленные. Противоречие между аналитически устанавливаемой формой азота (NH_4^+) в подземных водах и положением их фигуративных точек на Eh–pH-диаграмме в поле NO_3^- , по нашему мнению, надо связывать с кинетикой процесса трансформации $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$. Вследствие малой скорости этого процесса в окислительной среде сохраняются восстановленные (не успевшие окислиться) соединения азота.

3. В этих аммонийсодержащих подземных водах всегда формируются высокие концентрации NO_2^- и NO_3^- , их содержание достигает нескольких сотен миллиграммов на литр, при этом чем больше этих анионов содержат воды, тем меньше NH_4^+ в них остается, и наоборот, чем больше NH_4^+ в водах, тем меньше они содержат NO_3^- .

Таким образом, можно сделать вывод, что в щелочных аммонийсодержащих водах действуют последовательные процессы преобразования соединений азота:

1) гидролизное преобразование $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, происходящее при сбросе аммиаксодержащих стоков в грунтовые воды. Значительная вариация pH в данном типе аммонийсодержащих вод свидетельствует, что чем интенсивнее гидролиз при смешении стоков и грунтовых вод, тем большие концентрации NH_4^+ содержатся в результирующих водах и тем большие значения pH им свойственны;

2) стадийные реакции нитрификации, проходящие по обобщенным схемам $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e^-$ и $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$ в результате окислительных преобразований NH_4^+ в кислородсодержащих грунтовых водах.

Соотношения между концентрациями NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- в воде определяются кинетикой нитрификации. Скорость реакций нитрификации небольшая, поэтому в подземных грунтовых водах, формирующихся в кислородной среде, остаются высокие концентрации NH_4^+ .

Отсюда же следует вывод: чем больше NH_4^+ содержат подземные воды и чем больше их pH, тем более молодыми они являются и тем меньше времени они находятся в кислородсодержащей среде.

15.2.2. Фосфор

Фосфор является микрокомпонентом околонейтральных подземных вод – в естественных условиях их формирования содержание фосфора редко превышает 0,1 мг/л [Крайнов и др., 1993]. Такая относительно низкая концентрация фосфора определяется тем, что породы земной коры содержат фосфор преимущественно в виде фосфатов. В этих минералогических формах фосфор труднодоступен для подземных вод. Геохимическим изучением загрязненных подземных вод установлено, что содержание фосфора в таких водах может резко превышать фоновые концентрации (0,1 мг/л). Причина в том, что сточные воды промышленных и сельскохозяйственных предприятий часто содержат высокую концентрацию фосфора – содержание фосфора в них составляет $n \cdot 100$ мг/л, максимально до 5 г/л. Соответственно и в подземных водах, загрязненных такими стоками, содержание фосфора увеличивается до $n \cdot 100$ мг/л (табл. 15.4). Подчеркнем, что увеличение содержания фосфора в подземных водах верхних горизонтов – общее явление, характерное для всех развитых в промышленном и сельскохозяйственном отношении регионов.

Последствия этого явления оказываются весьма отрицательными, так как предельно допустимая концентрация PO_4^{3-} в питьевых водах составляет 3,5 мг/л, а концентрация элементарного фосфора – 0,0001 мг/л, поэтому высокое содержание фосфора в подземных водах многих регионов выводит эти воды из разряда кондиционных и делает непригодными для питьевого водоснабжения. Отрицательное действие повышенного содержания фосфора в грунтовых водах проявляется также в том, что разгрузка фосфорсодержащих вод в озерные водоемы приводит к их эвтрофикации, что представляет достаточно сложную и актуальную проблему. Поэтому в развитых странах исследования геохимии фосфора в подземных водах приобретают важнейшее геоэкологическое значение.

Рассмотрим основные сведения о геохимии фосфора в природных водах [Крайнов и др., 1993].

1. В естественных условиях формирования химического состава подземных вод важное влияние на распространение в них фосфора оказывает не только его распределение в породах, но и кислотно-щелочное состояние подземных вод. В поле pH этих вод существуют два “полюса” увеличения концентраций фосфора. Первый – кислые (pH < 2–3) воды районов современного магматизма и зон окисления сульфидных месторождений. Содержание фосфора (выраженное через PO_4^{3-}) в таких водах достигает n мг/л; основные миграционные формы фосфора – H_3PO_4^0 и H_2PO_4^- . Второй – щелочные (pH > 9–10) трещинно-жильные воды в массивах щелочных пород, особенно агпаитового типа. Содержание фосфора (выраженное через PO_4^{3-}) в этих водах увеличивается до 400–500 мг/л, основные формы фосфора – H_2PO_4^- , PO_4^{3-} .

Таблица 15.4

Химический состав загрязненных подземных вод с высокими содержаниями фосфора (по материалам Л.И. Матвеевой, В.П. Закутня, Г. Фогта и нашим)

Компоненты и показатели	Белоруссия, поровые воды осадочных пород в районах загрязнения	
NH ₄ ⁺	-	-
Na ⁺ + K ⁺	847,9	804,9
Ca ²⁺	259,2	144,0
Mg ²⁺	322,5	426,2
Fe ²⁺	-	-
HCO ₃ ⁻	128,1	-
CO ₃ ²⁻	-	-
SO ₄ ²⁻	2880,0	3264,0
Cl ⁻	200,5	51,8
NO ₃ ⁻	-	-
NO ₂ ⁻	-	-
PO ₄ ³⁻	760,0	665,0
ΣС	-	-
pH	7,0	5,9
Eh, мВ	-	-
Формула химического состава	$M_{5,4} \frac{SO_4 65 PO_4 26 Cl 6}{(Na+K)48 Mg 34 Ca 18}$	$M_{5,3} \frac{SO_4 75 PO_4 24 Cl 11}{Mg 46 (Na+K)45 Ca 9}$

Компоненты и показатели	Белоруссия, поровые воды осадочных пород в районах загрязнения	
NH ₄ ⁺	-	-
Na ⁺ + K ⁺	744,9	218,7
Ca ²⁺	203,4	519,4
Mg ²⁺	205,1	91,6
Fe ²⁺	-	-
HCO ₃ ⁻	42,7	183,0
CO ₃ ²⁻	-	-
SO ₄ ²⁻	2520,0	1776,0
Cl ⁻	62,3	110,6
NO ₃ ⁻	-	-
NO ₂ ⁻	-	-
PO ₄ ³⁻	447,5	290
ΣС	-	-
pH	6,2	7,5
Eh, мВ	-	-
Формула химического состава	$M_{4,2} \frac{SO_4 76 PO_4 20 Cl 13}{Mg 45 (Na+K)42 Ca 13}$	$M_{3,2} \frac{SO_4 72 PO_4 16 Cl 6}{Ca 60 (Na+K)22 Mg 18}$

Таблица 15.4 (окончание)

Компоненты и показатели	Литва	
NH ₄ ⁺	180	1,8
Na ⁺ + K ⁺	38	86
Ca ²⁺	65	30
Mg ²⁺	48	24
Fe ²⁺	-	-
HCO ₃ ⁻	700	293
CO ₃ ²⁻	< 0,01	<0,01
SO ₄ ²⁻	28	16
Cl ⁻	43	56
NO ₃ ⁻	40	< 0,01
NO ₂ ⁻	80	1,8
PO ₄ ³⁻	50	15
ΣС	-	-
pH	7,8	9,0
Eh, мВ	+460	+300
Формула химического состава	$M_{1,3} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 61NO}_2 \text{ 24Cl 6}}{\text{NH}_4 \text{ 53Mg 21}}$	$M_{0,55} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 66Cl 22}}{(\text{Na} + \text{K}) \text{ 52Mg 27}}$

Компоненты и показатели	Германия	
NH ₄ ⁺	73,5	85,3
Na ⁺ + K ⁺	150,4	157,3
Ca ²⁺	131,5	133,5
Mg ²⁺	1,2	1,2
Fe ²⁺	-	-
HCO ₃ ⁻	719,2	766,1
CO ₃ ²⁻	< 0,01	<0,01
SO ₄ ²⁻	67,1	46,4
Cl ⁻	152,5	141,8
NO ₃ ⁻	0,08	0,02
NO ₂ ⁻	0,11	0,31
PO ₄ ³⁻	31,9	62,9
ΣС	162,7	177,1
pH	7,2	7,7
Eh, мВ	+100,7	+18,6
Формула химического состава	$M_{1,3} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 65Cl 24}}{(\text{Na} + \text{K}) \text{ 38Ca 38NH}_4 \text{ 23}}$	$M_{1,4} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 67Cl 21PO}_4 \text{ 7}}{(\text{Na} + \text{K}) \text{ 38Ca 38NH}_4 \text{ 26}}$

2. Фосфор – биофильный элемент, он активно усваивается растениями и другими организмами. Это одна из основных причин минимальной ($< 0,1$ мг/л) концентрации фосфора в подземных водах, поскольку питающие их инфильтрационные воды в ходе продвижения в почвах и коре выветривания лишаются сколько-нибудь заметного содержания фосфатов.

3. Анионы ортофосфорной кислоты образуют трудно- и малорастворимые соединения с кальцием, магнием, железом (II, III), алюминием (табл. 15.5), поэтому из подземных вод они осаждаются этими элементами, образуя гипергенные минералы: брушит, монетит, гидроксилapatит, штрэнгит, вивианит и др. В связи с этим, если подземные воды содержат несколько миллиграммов на литр кальция (магния, железа), а это обычная ситуация, то содержание фосфора в них должно быть минимальным, и наоборот, если воды не содержат Ca^{2+} и Fe^{2+} и являются натриевыми (а растворимость Na_3PO_4 достигает 1450 мг/л), то в них увеличивается концентрация фосфора, причем максимально, когда содержание натрия становится больше 1000 мг/л, т.е. когда pH вод становится > 10 и в балансе фосфатных форм геохимическую значимость начинают приобретать H_2PO_4^- , PO_4^{3-} .

4. Образуя в подземных водах анионные формы, фосфор, в соответствии с правилом Панета–Фаянса, из кислых и околонеитральных вод активно сорбционно соосаждается с гидроксидами железа, алюминия, а из околонеитральных и щелочных вод и с карбонатом кальция. Большое значение в геохимии фосфора имеет также его сорбционное осаждение глинами, особенно монтмориллонитовой группы, и почвами.

Из приведенных особенностей гидрогеохимии фосфора следует, что:

1) распределение фосфора в естественных условиях формирования подземных вод лимитируется геохимическими барьерами, действие которых заключается в образовании труднорастворимых фосфатов кальция и железа, а также в соосаждении фосфатных анионов с гидроксидами железа, алюминия и карбонатами кальция;

2) существование высокой концентрации фосфора в околонеитральных водах, содержащих системы $\text{Ca}^{2+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{OH}^-$; $\text{Fe}^{2+}-\text{PO}_4^{3-}$; $\text{Fe}^{3+}-\text{PO}_4^{3-}$, уже при миллиграммовых концентрациях кальция и железа термодинамически запрещено. Увеличение концентрации фосфора происходит только в натриевых водах с минимальными содержаниями кальция и железа;

3) происходит закономерное снижение концентрации фосфора при увеличении глубины формирования подземных вод, поскольку с глубиной увеличиваются концентрации Ca^{2+} и Fe^{2+} – осадителей фосфатов. Так как концентрация Fe^{2+} растет одновременно со снижением окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, то в естественных условиях их формирования содержание фосфора уменьшается одновременно со снижением Eh.

Рассмотрим геохимию фосфора в загрязненных подземных водах. Оказалось, что в таких водах геохимия фосфора не подчиняется вышеперечисленным положениям. Более того, в таких водах особенности геохимии фосфора оказываются противоположными. Во-первых, в таких водах высокая концентрация фосфора ($n \cdot 100$ мг/л) сосуществует с высокими содержаниями кальция, железа и других элементов-осадителей фосфатных ионов; во-вторых, при увеличении глубины формирования загрязненных подземных вод содержание фосфора в них не только не уменьшается, а наоборот, может основательно увеличиваться. Установлена закономерность, выражающаяся в том, что снижение окислительно-восстанови-

Таблица 15.5

Значения произведения растворимости фосфатов

Название	Формула	Произведение растворимости
Витлокит	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,1 \cdot 10^{-34}$
Монетит	CaHPO_4	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Фторанатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2^*$	$1,6 \cdot 10^{-143}$
Гидроксилapatит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^*$	$1,3 \cdot 10^{-128}$
	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,8 \cdot 10^{-26}$
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$9,0 \cdot 10^{-33}$
	PbHPO_4	$2,3 \cdot 10^{-16}$
Пироморфит	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$3,1 \cdot 10^{-35}$
Берлинит	AlPO_4	$1,7 \cdot 10^{-19}$
Варисцит	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$7,4 \cdot 10^{-23}$
Гетерозит	FePO_4	$1,1 \cdot 10^{-26}$
Вивинанит	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-36}$

* Произведения растворимости фтор- и гидроксилapatита по разным работам сильно различаются. Мы приводим значения, рассчитанные нами по справочнику [Наумов и др., 1971].

тельного потенциала подземных вод по мере увеличения глубины их формирования приводит к росту содержания фосфора в водах (рис. 15.7), при этом одновременно с увеличением концентрации фосфора увеличивается содержание Fe^{2+} .

Проанализируем причины этого. Загрязненные подземные воды с высоким содержанием фосфора чаще являются бескислородными и бессульфидными. Они имеют $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-NH}_4$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Mg}$ состав и часто низкие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала. Уменьшение E_h связано с высоким содержанием неокисленных органических веществ, потребляющих кислород на свое окисление. Положение фосфорсодержащих загрязненных подземных вод на $E_h\text{-pH}$ -диаграмме показано на рис. 15.8. Кроме фосфора загрязненные подземные воды имеют высокие содержания Fe^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , которые также увеличиваются при уменьшении E_h подземных вод.

Фосфорсодержащие подземные воды могут характеризоваться и метастабильными состояниями. В этом случае высокие содержания фосфатов, аммония и нитритов присутствуют в водах с относительно высокими (> 250 мВ) значениями окислительно-восстановительного потенциала (рис. 15.7), причина этого кроется в кинетике окислительных процессов. Для окисления органических веществ загрязненных подземных вод необходимо значительное время, а загрязненные подземные воды чаще являются молодыми техногенными образованиями, и поступающие в них загрязнения, содержащие органические вещества, не успевают окисляться. Признак таких метастабильных вод – большое содержание PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_2^- при высоких значениях E_h кислородсодержащих подземных вод.

Используя компьютерную программу MIF-3 (автор Г.А. Соломин), мы последовательно рассчитали: а) миграционные формы химических элементов в загрязненных подземных водах; при расчетах была учтена возможность образования

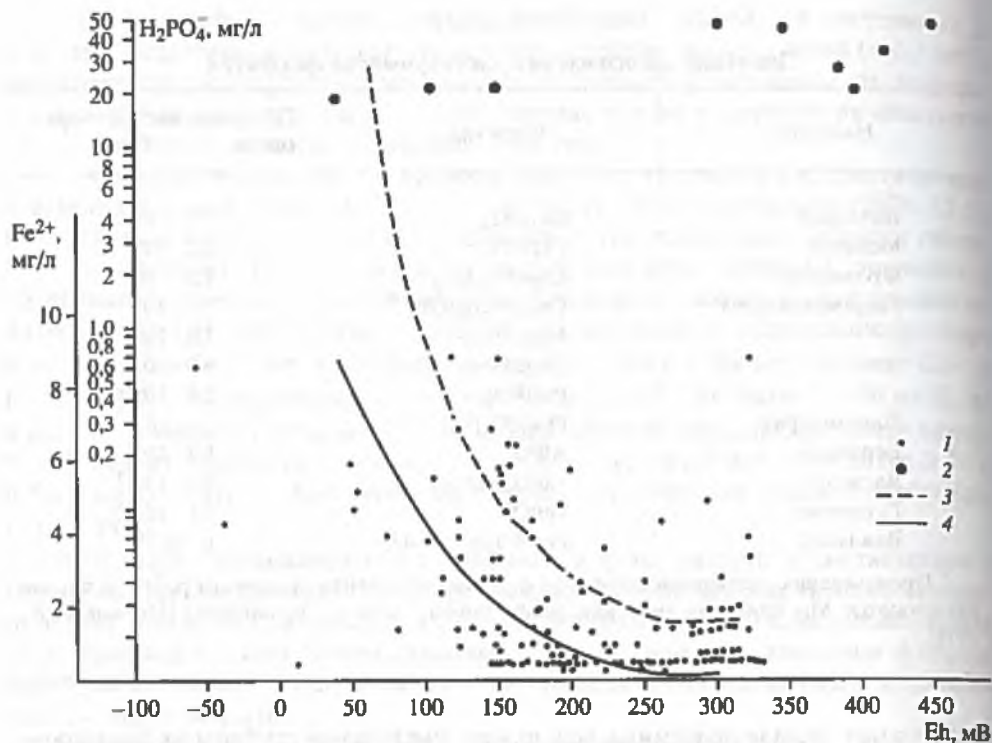


Рис. 15.7. Изменение содержания фосфора и железа в околонейтральных подземных водах в зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала

Содержание фосфора в подземных водах: 1 – вне очагов загрязнений, 2 – в пределах очагов загрязнений; линии изменения средних концентраций: 3 – H_2PO_4^- , 4 – Fe^{2+}

комплексных соединений химических элементов с анионами фосфорных кислот (табл. 15.6); б) степень насыщения загрязненных вод по отношению к фосфатам кальция и железа.

В результате установлено, что, несмотря на комплексообразование, основные органические миграционные формы фосфора (на 60–70 мол.%) в загрязненных подземных водах представлены анионами ортофосфорной кислоты (H_2PO_4^- и HPO_4^-); соединения фосфористой кислоты (H_3PO_3) находятся в резко подчиненных концентрациях, составляющих $< 10^{-30}$ от суммы молярных концентраций всех соединений фосфора.

Исходя из рассчитанных неорганических миграционных форм фосфора далее мы оценили степень насыщения загрязненных подземных вод по отношению к различным фосфатам кальция и железа. Результаты расчета приведены на рис. 15.9.

Фосфатно-кальциевые равновесия в гидрогеохимических системах рассмотрены многими исследователями, отметим работу В.А. Ковалева (1985). Он оценил вероятность образования различных фосфатов в болотных минералогеохимических системах. При расчетах он исходил из термодинамической обусловленности (вероятности) образования фосфатов кальция в различных геохимических ситуациях, т.е. в зависимости от произведений растворимости оценивал те концентрации компонентов, которые необходимы для образования фосфатов

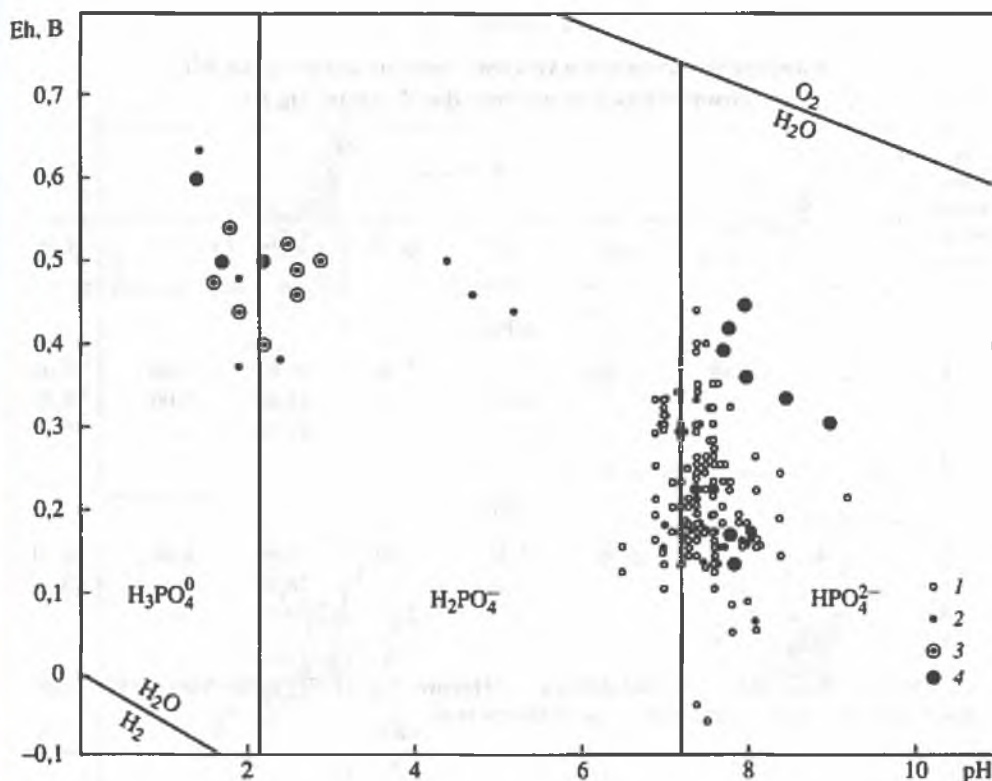


Рис. 15.8. Положение загрязненных подземных вод на Eh-pH-диаграмме (фосфаты - H_2O , Eh-pH границы), по [Brookins, 1987]

Содержание фосфатов (мг/л): 1 - < 0,1; 2 - 0,1 + 1,0; 3 - 1 + 10; 4 - > 10

кальция. Мы же исходили из реального распределения компонентов в различных геохимических типах подземных вод и определяли степень насыщенности этих вод различными фосфатами. На рис. 15.9 прежде всего обратим внимание на увеличение степени пересыщения подземных вод по отношению ко все более сложным фосфатам кальция. Если по отношению к простым кальциевым фосфатам типа брушита и монетита обычно существует недосыщение подземных вод, то при увеличении сложности фосфатов - от $Ca_3(PO_4)_2$ к гидроксилapatиту $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ и фторапатиту $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ - постоянно увеличивается степень пересыщенности по ним подземных вод. Отметим, что пересыщения по сложным фосфатам кальция, например по гидроксилapatиту, свойственны любым типам фосфорсодержащих подземных вод, в том числе и водам естественного формирования. Это общее явление для подземных вод, но в естественных условиях оно проявляется в гораздо меньшей степени, чем в техногенных. Если естественные фосфорсодержащие воды расположены как в поле пересыщения подземных вод по гидроксилapatиту, так и в поле недосыщения, то загрязненные фосфорсодержащие воды обычно лежат в термодинамическом поле пересыщения по нему.

Чем обусловлено такое пересыщение загрязненных подземных вод по кальциевым фосфатам? Прежде всего пересыщение может происходить вследс-

Таблица 15.6

Константы устойчивости комплексных соединений ML_n
химических элементов с фосфатами* ($\lg K$)

Степень ком- лексо- образо- вания, n	Катионы*								
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
				HPO ₄ ²⁻					
1	7,20	0,98	1,30	2,74	2,90	8,00	3,60	10,08	
2	-	-	-	4,30	4,70	14,60	6,00	18,70	
3	-	-	-	-	-	19,60	-	25,30	
4	-	-	-	-	-	-	-	-	
				PO ₄ ³⁻					
1	12,34	2,15	2,34	5,30	5,60	14,90	6,98	18,70	
2	-	-	-	-	-	28,00	-	30,90	
3	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	-	-	-	-	-	-	-	-	

* Использованы литературные данные из [Наумов и др., 1971; Smith, Martell, 1977 и др.], некоторые константы определены приблизительно.

твие кинетических причин, обусловленных скоростью образования фосфатов и большим временем, необходимым для образования многокомпонентных фосфатов кальция. Суть в том, что в системе Ca-PO₄³⁻ в случае пересыщения подземных вод сразу по нескольким кальциевым фосфатам вероятность образования простых фосфатов типа брушита CaHPO₄ · 2H₂O или монетита CaHPO₄ гораздо больше, чем образования многокомпонентных сложных фосфатов типа гидроксилapatита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Мы полагаем, что вероятность образования зародышей монетита или брушита путем столкновения двух частиц гораздо выше, чем гидроксилapatита, для образования которого необходимо столкновение большего числа частиц Ca²⁺, PO₄³⁻ и OH⁻. Скорость образования гидроксилapatита равна $W_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} = K_1 a_{Ca^{2+}}^{10} \cdot a_{PO_4^{3-}}^6 \cdot a_{OH^-}^2$, в то время как скорость образования брушита $W_{CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = K_2 \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HPO_4^{2-}} \cdot a_{H_2O}^2$. При этом известно, что кинетика роста кристаллов брушита такова, что он образуется легко, для его образования, в отличие от гидроксилapatита, не требуется большое время²⁰. Загрязненные подземные воды чаще имеют молодой возраст, поэтому вполне возможно предположить, что они не имели достаточного времени для образования сложных фосфатов и в связи с этим находятся в метастабильном состоянии по отношению к ним.

Но весьма вероятна и другая причина пересыщения подземных вод по фосфатам кальция. Она заключается в специфике миграционных форм фосфора в загрязненных подземных водах, в частности, в возможности образования ими миграционных форм с растворенными органическими веществами. О вероятности такой связи свидетельствует тенденция к увеличению концентрации фосфора

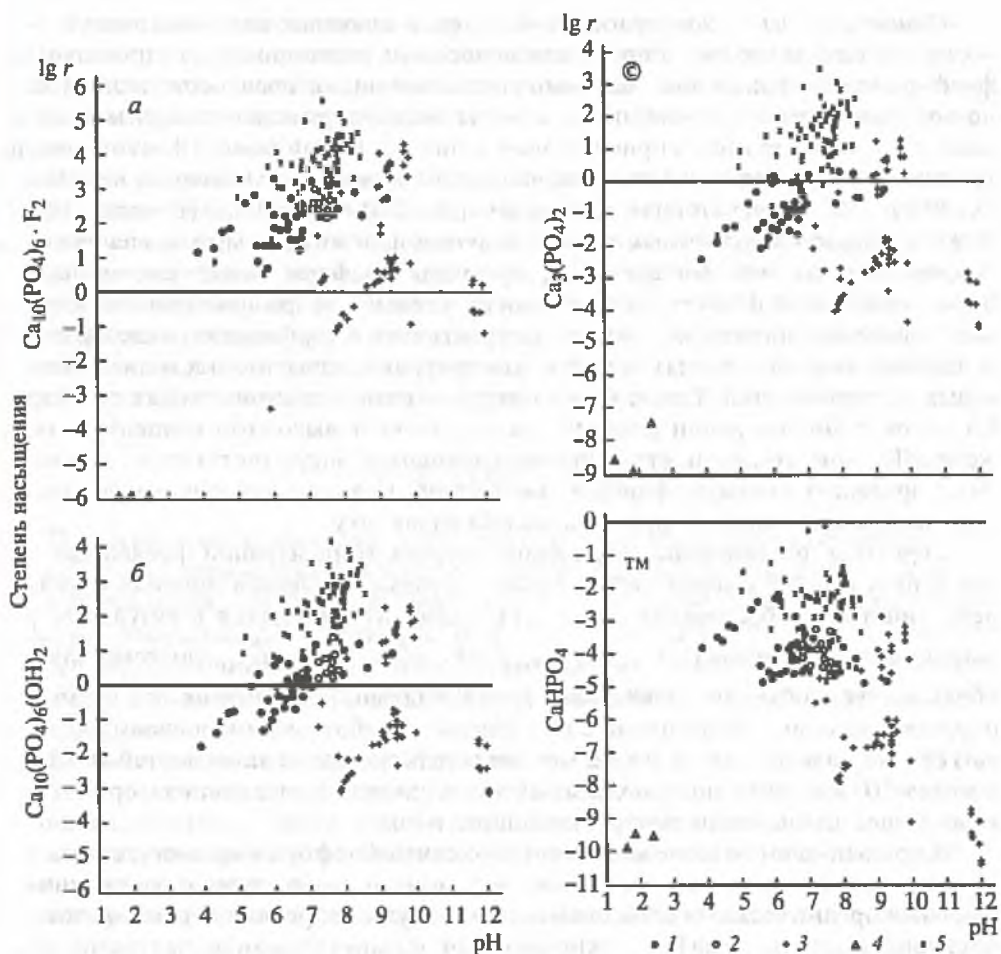


Рис. 15.9. Изменение степени насыщения загрязненных подземных вод по отношению к фосфатам кальция (а-г)

Фигуративные точки фосфорсодержащих подземных вод: 1 – по литературным данным; 2 – в районах сельскохозяйственных и промышленных загрязнений Литвы; 3 – в районах промышленного загрязнения на Кольском п-ове (Ловозерский и Хибинский массивы щелочных пород); 4 – в районах промышленного загрязнения на Урале; 5 – в районах промышленного и сельскохозяйственного загрязнения в Белоруссии

с ростом содержания $C_{\text{орг}}$ в загрязненных подземных водах. Химическая связь фосфора с органическими веществами была экспериментально установлена нами на основе гельфильтрационных методов [Крайнов и др., 1993].

Из результатов этих экспериментов следует, что определенная часть анионов ортофосфорной кислоты в подземных водах может быть связана в соединения с органическим веществом. Это означает, что использование аналитических концентраций фосфора при оценке степени пересыщения подземных вод фосфатами кальция не корректно, поскольку реальные концентрации свободных анионов ортофосфорной кислоты в подземных водах, содержащих органические вещества, оказываются гораздо ниже аналитических и расчетных, которые были использованы при оценке степени насыщения. Отсюда следует вывод о вероятном завышении степени пересыщения подземных вод по кальциевым фосфатам.

Общие выводы о гидрогеохимии фосфора и причинах его накопления в подземных водах. В соответствии с классическими положениями гидрогеохимии фосфора из подземных вод с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала анионы фосфора должны осаждаться катионами Fe^{2+} , которые всегда присутствуют в них в высокой ($n \cdot 10$ мг/л) концентрации, т.е. теоретически должно происходить образование минерала вивианита $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Он устойчив в диапазоне $Eh < 200$ мВ и рН 5–9 [Ковалев, 1985]. Поэтому железо в подземных водах с низкими положительными значениями Eh должно служить геохимическим барьером для фосфора. Такой геохимический барьер активно действует в естественных условиях формирования подземных вод – вивианит достаточно широко распространен в торфяниках, железорудных осадочных месторождениях, в корах выветривания пегматитовых и пневматолитовых месторождений. Тем не менее в загрязненных подземных водах с низкими Eh высокие концентрации фосфора сосуществуют с высокими концентрациями железа(II), при этом концентрации обоих элементов могут достигать $n \cdot 100$ мг/л. Это определяет высокую формальную степень пересыщенности (на несколько порядков) загрязненных подземных вод по вивианиту.

Вероятны две причины сохранения высоких концентраций фосфатных ионов в присутствии высокой концентрации железа(II). Первая причина обусловлена кинетикой образования вивианита: вивианит образуется в результате реакции высокого порядка: $W_{Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O} = K_3 \cdot a_{Fe^{2+}}^3 \cdot a_{PO_4^{3-}}^2 \cdot a_{H_2O}^8$, поэтому для его образования необходимо длительное время, видимо, несоизмеримое с временем образования самих загрязненных вод. Время его образования должно увеличиться еще больше в связи с тем, что значительные части активностей фосфора и железа(II) в загрязненных подземных водах связаны в соединения с органическими веществами, всегда присутствующими в них.

В предыдущем разделе мы говорили о связи фосфора с органическими веществами. Но железо также образует устойчивые комплексные соединения с многими органическими веществами. Пока трудно определить степень комплексованности железа(II) с техногенными органическими веществами, хотя уже получены константы устойчивости комплексных соединений железа(II) с многими из этих веществ, и можно показать, что в их присутствии степень комплексованности железа(II) всегда высока. Она еще больше увеличивается в связи с тем, что в присутствии органических кислот происходит восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ [Крайнов и др., 1982]. Поэтому в присутствии высоких концентраций таких кислот (например, в высокоцветных болотных водах) от 20 до 100% железа(II) связано в комплексные соединения с анионами этих кислот.

Ранее В.А. Ковалев и В.А. Генералова (1974) изучали возникновение вивианита в системе $Fe(II)-PO_4^{3-}$ – гумусовые вещества. Ими показано, что образование соединений железа(II) с гумусовыми веществами – фактор, активно препятствующий образованию вивианита. В таком случае вивианит или не формируется, или его формирование очень ограничено. При этом образование вивианита происходит только в том случае, когда концентрация железа избыточна по отношению к органическим веществам. Но такая ситуация в загрязненных подземных водах, в которых концентрация органических веществ всегда больше, чем железа, складывается редко.

Таким образом, при увеличении концентрации органических веществ в подземных водах и соответственно при снижении их окислительно-восстановитель-

ного потенциала увеличивается связь анионов фосфора и Fe^{2+} с органическими веществами, что ограничивает (или ликвидирует) действие геохимических барьеров для анионов фосфора. Этим объясняется увеличение концентрации фосфора в загрязненных подземных водах при уменьшении их окислительно-восстановительного потенциала.

Недейственность геохимических барьеров кальция и железа в системах загрязненных подземных вод приводит к тому, что фосфор в таких водах является активным водным мигрантом, поэтому происходит: а) увеличение содержания фосфора в подземных водах, что делает их непригодными для хозяйственно-питьевого водоснабжения; б) фосфор выносится из почв и кор выветривания, где он необходим для нормального протекания биогеохимических процессов; в) увеличивается вынос фосфора в поверхностные бассейны стока (озерные водоемы и др.), где в его присутствии активизируются процессы эвтрофикации.

15.2.3. 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), дефолианты (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, диметонат, цитрон, дельнав и др.;
- 3) карбоматы, тио-, дитиокарбоматы, включающие алдикарб, карбофуран и др.

Каждый пестицид имеет свое время распада. Например, многие фосфорорганические пестициды 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 не разрушенными и сохранились в почвах, водах и растениях около 1 млн т.

Подчеркнем, что пестициды не являются консервативными веществами в подземных водах. Они активно взаимодействуют 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 в районах, где систематически используются ХОП, эти пестициды сорбционно аккумулируются и сохраняются в зоне аэрации, а эта зона в свою очередь становится мощным источником пестицидов для грунтовых вод. В таких районах содержание пестицидов в грунтовых водах может быть очень большим. Максималь-

ное содержание хлорорганических пестицидов в грунтовых водах достигает уже нескольких миллиграммов на литр (полихлорпинен, дибромэтан и др.). В связи с тем, что хлорорганические пестициды медленно распадаются и плохо сорбируются взвесью поверхностных потоков, заражение ими окружающей среды в настоящее время приобретает не только региональное, но и глобальное значение.

Фосфорорганические пестициды более консервативны – они менее активно участвуют во взаимодействиях с веществом подземных вод и пород и быстрее выносятся из зоны аэрации. Содержание таких пестицидов в грунтовых водах может быть также значительным ($n \cdot 10 - n \cdot 100$ мг/л), но поскольку время их распада невелико, то они менее опасны, чем ХОП.

15.2.4. Нефть и нефтепродукты

Около 2% от мировой добычи нефти 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, топливохранилищ, 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 отметим, что отдельные фракции нефтей (керосин, бензин и др.) довольно хорошо растворимы в воде и характеризуются следующими величинами растворимости, мг/л: нефть 10–50, бензины 500, 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 ее перечисленные фракции, хорошо растворимы, 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) составляют 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 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, обнаруживаются также многие кислородсодержащие соединения, 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, что влияние загрязнения подземных вод нефтью и нефтепродуктами чрезвычайно разнообразно. Более того, оценить все его опасности пока не представляется возможным из-за сложности аналитического изучения этих веществ и их производных в подземных водах.

Со слабой разработанностью аналитических методов связано отсутствие или недостаточность информации об уровнях поступления в водный раствор канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при загрязнении разными видами топлива в различной природной обстановке, о попадании в водные источники имеющихся в нефтепродуктах сера-, азот-, кислородсодержащих соединений. Очень мало данных о процессах трансформации нефтепродуктов в подземных водах. Между тем деградация их высокомолекулярной части может сопровождаться появлением более токсичных и опасных для здоровья продуктов, чем исходные. Дело в том, что нефтепродукты (а также производства по переработке углей) являются поставщиками в окружающую среду ПАУ, важнейшее значение среди которых имеет опасный канцероген – бенз(а)пирен. Его ПДК в воде хозяйственно-питьевого назначения составляет 0,005 мкг/л. Но в поверхностных и подземных водах районов нефтяных и коксохимических производств его содержание может во много раз превышать эту цифру. Известны содержания бенз(а)пирена, достигающие 0,1 мкг/л.

Нефтепродукты удаляются из подземных вод в результате 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.

15.2.5. Радиоактивные вещества

Радиоактивное загрязнение подземных вод происходит в результате ядерных взрывов, работы атомно-энергетических предприятий и стоков от них. Среди радиоактивных загрязнителей 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-59	45 сут	Стронций-90	29,7 года
Йод-131	8 сут	Сурьма-125	2 года
Кальций-45	153 сут	Технеций-99	$2,1 \cdot 10^5$ лет
Кобальт-60	5,25 года	Тритий (^3H)	12,43 года
Натрий-24	14,9 часа	Углерод-14	5730 лет
Ниобий-95	35 сут	Уран-238	$4,5 \cdot 10^9$ лет
Плутоний-239	$2,44 \cdot 10^4$ лет	Фосфор-32	14,5 дня

Полоний-210	138,3 сут	Цезий-134	2 года
Радий-226	1620 лет	Цезий-137	33 года
Прометий	4,4 года	Церий-144	280 сут
Рутений-106	1 год	Цинк-65	245 сут
Сера-35	87,1 сут	Цирконий-95	65 сут
Стронций-89	51 сут		

В связи с этим выделяют “древние” ассоциации радионуклидов, имеющие длительный период полураспада и обусловленные атомными испытаниями в атмосфере в 50–60-х годах прошлого века, 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 гораздо более значимы. Во-первых, штатная работа АЭС сопровождается повышением радиоактивности среды, что обусловлено 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 (1989) 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 два статистически резко выраженных максимума, образуемых совокупностями радионуклидов с массовыми числами, близкими 95 и 139. На их долю приходится более 95% радионуклидных образований, характеризующихся широким диапазоном периодов полураспада, они вносят 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 (1981) 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 радиоизотоп 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.

Активные загрязнители подземных вод – старые хранилища радиоактивных отходов атомно-промышленных комплексов. Так, по материалам исследований

Таблица 15.7

**Химический состав подземных вод (в мг/л)
по их потоку от оз. Карачай, по [Solodov et al., 1994]**

Состав	Скважина, расстояние (м), глубина (м)							
	41/77	63/68	10/68	3/68	9/68	176	50/79	209
	50	1100	1500	1900	2150	2500	2800	4000
	45	100	100	90	100	80	40	40
pH	8,1	7,3	6,6	6,5	5,9	7,33	8,42	7,62
NO ₃	45000	45000	52000	32000	27100	3910	43,0	0,0
NO ₂	4100	3600	6000	3800	3200	250	0,7	0,0
HCO ₃	4760	1220	1830	1160	952	251	220	129
SO ₄	360	400	350	165	287	200	111	42,2
Cl	120	90	105	80	88	162	54,0	46,9
CH ₃ COO	25	150	90	-50	300	0,18	<0,02	0,02
F	2	1,5	2	1,3	1,5	0,8	0,3	0,3
C ₂ O ₄	<5	<5	<5	<5	1,8	0,009	<0,001	<0,001
SiO ₂	2	6	6	16	16	21	21	2,5
Na	19000	16000	9000	3500	2200	46,3	42,5	35
K	310	260	140	130	60	18	22	4
Mg	300	200	2900	2500	2100	408	23,8	3,8
Sr	210	260	250	250	180	2,2	0,31	0,03
Ca	10	1400	6300	5300	4800	720	66,4	1,6
NH ₄	48	20	52	26	25	2,9	0,0	1,8
U	41	35	41	28	23	0,0037	0,0042	0,0017
Cs, мкг/л	<300	<300	<300	<300	<300	<4,5	<4,5	<4,5
Минерализация, г/л	71,81	68,03	79,14	48,10	40,89	5,92	0,547	0,215

Примечание. Химические анализы вод скважин 41/77, 63/68, 10/68, 3/68, 9/68 выполнены в Химической лаборатории ПО "Маяк" под руководством М.А. Тунгусова.

В.Г. Румынина и др. (2003) в промышленной зоне Ленинградского специализированного комбината (ЛСК) грунтовые воды из скважин вблизи хранилищ твердых радиоактивных отходов в 1990 г. содержали (Бк/л): ³H 4 · 10⁷ (1,1 · 10⁻³ Ки/л); ⁹⁰Sr 5 · 10³ (1,4 · 10⁻⁷ Ки/л); ¹³⁷Cs 650 (1,8 · 10⁻⁸ Ки/л).

В водах водоемов – накопителей производственных сточных вод ПО "Маяк" (Урал), загрязняющих подземные воды [Mironenko et al., 1994], концентрации радионуклидов по мере удаления от источника загрязнения в 1992 г. изменялись (Ки/л): ⁹⁰Sr от 1,7 · 10⁻³ до 3,7 · 10⁻¹⁰; ¹³⁷Cs от 1,2 · 10⁻² до 2,0 · 10⁻¹¹.

Такие хранилища радиоактивных отходов атомно-промышленных предприятий не только увеличивают концентрации радионуклидов в подземных водах, но, изменяя их общий состав, делают их опасными и по другим компонентам. В качестве примера в табл. 15.7 мы приводим химический состав нитратно-аммонийных подземных вод (в мг/л), вскрытых скважинами по их потоку от оз. Карачай, являвшегося в свое время аккумулятором сточных вод ПО "Маяк" [Solodov et al., 1994]. В работе [Алексахин и др., 2007] представлены результаты

мониторинга подземных вод и создана модель фильтрации радиоактивных отходов из хранилища "Водоем-9" по "Маяк".

Радионуклиды, как и сами элементы, 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. К радионуклидам применимы все законы комплексообразования и ионообменных конкуренций. Поэтому при наличии конкурентов радионуклид может переходить из сорбционного состояния опять в водную фазу, как это происходит, например, с ^{137}Cs при конкурирующем поступлении NH_4^+ в подземные воды с сельскохозяйственными стоками. Аналогично на интенсивность сорбционных и ионообменных процессов влияют процессы комплексообразования, которые препятствуют переходу радионуклидов в твердую фазу. Поэтому наиболее активная водная миграция радионуклидов характерна для кислых вод с высоким содержанием комплексообразующих веществ, например, органических веществ гуминового происхождения. При изучении и измерении радиоактивного загрязнения подземных вод используют стандартную единицу – беккерель. Эта единица измерения радиоактивного загрязнения среды связана с единицами кюри (Ки) следующими соотношениями: $1 \text{ Бк} = 1 \text{ распад/с} = 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ Ки}$.

За удельную активность или концентрацию радиоактивного вещества принимают активность единицы массы или единицы объема воды, например 1 Бк на 1 л воды, или 1 мБк на 1 л воды.

15.2.6. Фенолы

Фенол – химическое соединение оксibenзол, которое часто называют карболовой кислотой $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В подземных водах может присутствовать фенол как природного (биологического) происхождения, так и попадающий со сточными водами. В незагрязненных поверхностных водах содержание фенолов не превышает 20 мкг/л. В загрязненных грунтовых и пластовых водах содержание фенолов может достигать десятых долей и единиц миллиграммов на литр. При этом основную угрозу качеству питьевых вод представляют фенолы индустриального происхождения. Высокая растворимость фенолов в воде (80 г/л) 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 при обработке воды хлорированием образуют хлорфенолы с более интенсивным запахом, причем 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 составляет 0,001 мг/л.

15.2.7. 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, а также предприятий металлообрабатывающей промышленности. ПАВ могут попадать в воды и с сельскохозяйственными стоками, так как находят широкое применение в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов пестицидов. Благодаря поверхностной активности (способности к пенообразованию, смачиванию, эмульгированию, солубилизации, 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 различаются по структуре на биологически жесткие, к которым принадлежат алкилбензол-сульфонаты (сульфонолы), и биологически мягкие (алкилсульфаты). Основная опасность загрязнения подземных вод ПАВ связана с использованием алкилбензолсульфонатов – биологически жестких препаратов.

В слабозагрязненных поверхностных водах концентрация ПАВ колеблется в пределах от тысячных и сотых долей миллиграмма на литр. В зонах загрязнения она повышается до десятых долей миллиграмма на литр и вблизи источников загрязнения может достигать нескольких миллиграммов на литр. ПАВ придают воде запах и привкус. Однако лишь немногие из них (алкилсульфаты, ОП-7, азолы Б и др.) придают запах воде при низкой (до 1,0 мг/л) концентрации, привкус появляется при довольно высоких концентрациях, соответствующих нескольким 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 гораздо больше. Среди них важнейшее значение имеют трихлорэтилен, толуол, ацетон, метилхлорид, диоксин, этилбензол, хлорбензол, тетрахлорэтилен, циклогексан, формальдегид и др.

15.3. Геохимическая типизация загрязненных подземных вод

15.3.1. Основы геохимической типизации загрязненных вод

Выше рассмотрены общие особенности распространения различных видов загрязнений в подземных водах. Обратимся теперь к собственно геохимической стороне 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 увеличиваются концентрации некоторых компонентов (например, Cl^- , Br^- , NO_3^- , отдельные окисленные органические вещества), но Eh–pH состояние и кон-

центрации 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 изменяются общие геохимические свойства (обстановка, среда) подземных вод. При этом изменяются такие суммарные геохимические характеристики подземных вод, как рН, Eh, концентрации комплексообразующих неорганических и органических веществ. 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.

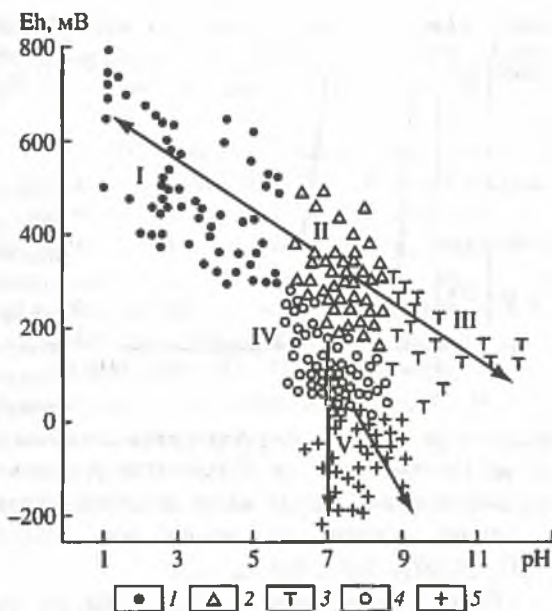
Известно, что большая часть химических элементов, присутствующих в подземных водах, активно участвует в различных гомогенных и гетерогенных геохимических взаимодействиях. В результате таких взаимодействий переменновалентные элементы изменяют свою валентность и превращаются в другие формы, элементы-комплексообразователи участвуют в реакциях комплексообразования и этим регулируют переход 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 рН, Eh подземных вод, концентрации 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 суть формирования химического состава загрязненных подземных вод и способы анализа их геохимических свойств. Он формулируется следующим образом: *геохимическая суть формирования загрязненных подземных вод заключается не только в формальном существовании источника стоков (например, промышленных, сельскохозяйственных и пр.), но и в степени их способности изменять геохимическую среду и соответственно изменять в ней миграционные способности химических элементов.* Так, загрязнение подземных вод промышленными стоками с сульфидных месторождений, содержащими высокие концентрации H^+ , Fe^{3+} и других элементов в окисленной форме, приводит 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 азотно-туковых предприятий, содержащие высокие концентрации NH_3 , приводят к увеличению рН подземных вод (поскольку $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$) и соответственно к снижению их Eh. Одновременно в таких щелочных подземных водах вследствие их взаимодействий с породами увеличиваются концентрации многих анионогенных элементов (F, Mo, As, Nb и др.), мигрирующих в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий.

Возникает вопрос — хаотичны и беспредельны ли изменения химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ или они строго де-

Рис. 15.10. 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



терминированы (под детерминированностью понимают причинную обусловленность явлений, которую можно отразить в определенных формализациях и законах, формулах) и имеют только определенный набор геохимических ситуаций и процессов?

Это коренная проблема геохимии загрязненных подземных вод, из разрешения которой следуют не только типоморфный набор компонентов загрязненных подземных вод различного химического состава, но и возможности геохимического управления их качеством.

Наш 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-pH показатели этих вод (рис. 15.10).

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.

Таким образом, процесс формирования химического состава загрязненных подземных вод надо считать не хаотическим и беспредельным в отношении создания геохимических ситуаций, 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 формы 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.

Далее следует иметь в виду, что в загрязненных подземных водах всегда имеются два типа геохимических систем и компонентов. Во-первых, это геохими-

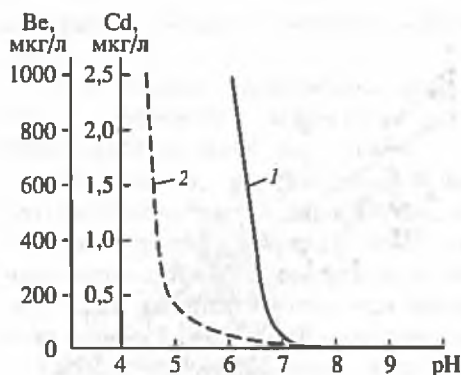


Рис. 15.11. Изменение содержаний бериллия (1) и кадмия (2) в подземных водах в зависимости от их pH

ческие системы и компоненты, управляющие Eh–pH состояниями загрязненных подземных вод. В этом случае сами загрязняющие системы и вещества являются pH- и Eh-задающими и определяют закономерное положение загрязненных подземных вод на Eh–pH-диаграммах. К числу таких управляющих систем загряз-

ненных 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^- , т.е. 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.).

Во-вторых, управляемые системы, т.е. системы и вещества, которые вынуждены трансформировать свои формы и состояния применительно к складывающимся Eh–pH ситуациям. Эти системы и вещества вынуждены подстраиваться под те Eh–pH состояния, которые формируются в подземных водах под влиянием управляющих систем и веществ. К управляемым 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 (например, 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 высокой ($n \cdot 100$ мкг/л) концентрации, но при увеличении pH подземных вод (>7,5) гидролизует и осаждается в твердую фазу в виде $Be(OH)_2$ (рис. 15.11). Ион Fe^{3+} при высоких значениях Eh может преобладать 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 >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 снижения 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, их появление можно прогнозировать в водах на основе изучения их Eh–pH состояния;

– каждому геохимическому типу загрязненных подземных вод присущи свои процессы самоочищения от загрязняющих компонентов. Так, для кислых вод это должны быть процессы гидролиза, связывающие многие элементы (железо, алюминий, титан и др.), особенно переменного валентности, в гидроксидные соединения, осаждающиеся 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 аниогенные 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 ($CaCO_3 + 2F^- = CaF_{2(тв)} + CO_3^{2-}$). Далее рассмотрим свойства выделенных геохимических типов загрязненных подземных вод.

15.3.2. 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 следующем.

Промышленные газы содержат летучие оксиды таких аниогенных элементов, как сера, азот, углерод и др. При взаимодействии этих оксидов с атмосферной влагой происходят реакции $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$, $2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$. Последующая диссоциация образующихся при этом кислот ($HNO_3 = H^+ + NO_3^-$, $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^- = 2H^+ + SO_4^{2-}$) приводит к увеличению концентраций H^+ в атмосферных растворах. В промышленных регионах обычно pH дождей составляет приблизительно 4, но известны случаи, когда pH дождевых вод снижается 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 минимальную концентрацию HCO_3^- , поэтому не могут полностью нейтрализовать поступающую в них концентрацию H^+ . В результате реакции $HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$ быстро снижается концентрация HCO_3^- (от 30–60 до 5–10 мг/л) при соответствующем понижении pH до 4–5. При этом воды часто становятся сульфатными. Особенно

Таблица 15.8

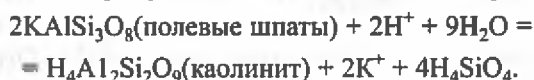
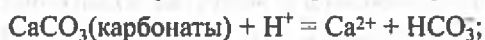
**Элементы, типичные для кислых загрязненных подземных вод
с высокими значениями Eh**

Элементы	Миграционные формы элементов	Порядок максимальных содержаний (С), мг/л	С/ПДК
Элементы-комплексообразователи			
Fe	Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeSO_4^0$, $Fe(OH)_n^{3-n}$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 10000$
Mn	Mn^{2+} , $MnSO_4^0$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 10000$
Cu	Cu^{2+} , $CuSO_4^0$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 1000$
Zn	Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Cd	Cd^{2+} , $CdSO_4^0$	n	$n \cdot 1000$
Pb	Pb^{2+} , $PbSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
Co	Co^{2+} , $CoSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
Ni	Ni^{2+} , $NiSO_4^0$	$n \cdot 1000$	$n \cdot 10000$
Hg	Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , $HgSO_4^0$	$0 \cdot 0, n$	$n \cdot 10000$
Be	Be^{2+} , $BeSO_4^0$, BeF_n^{2-n} , $Be(OH)_n^{2-n}$	$0, n$	$n \cdot 1000$
Al	Al^{3+} , $AlSO_4^+$, AlF_n^{3-n} , $Al(OH)_n^{3-n}$	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
Ti	Ti^{4+} , TiO^{2+}	$n \cdot 100$	$n \cdot 1000$
U	UO_2^{2+} , $UO_2SO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Sr	Sr^{2+} , $SrSO_4^0$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Анионогенные элементы			
Mo	$H_2MoO_4^0$, $HMoO_4^-$	n	$n \cdot 10$
F	F^- , AlF_n^{3-n} , HF^0	$n \cdot 1000$	$n \cdot 1000$
As	$H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$	$n \cdot 100$	$n \cdot 10000$
Se	$HSeO_3^-$, $H_2SeO_3^0$	$0, n$	$n \cdot 100$
Sb	$H_3SbO_4^0$	$n \cdot 10$	$n \cdot 1000$
B	$H_3BO_3^0$, $H_2BO_3^-$	$n \cdot 100$	$n \cdot 100$
Si	$H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$	$n \cdot 100$	$n \cdot 10$
S	SO_4^{2-} , HSO_4^-	$n \cdot 1000$	$n \cdot 100$

активно снижается pH грунтовых вод в северных регионах, где грунтовые воды имеют минимальную концентрацию HCO_3^- . В аридной зоне грунтовые воды имеют гораздо большие содержания HCO_3^- , они способны нейтрализовать увеличение концентрации H^+ , 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+} : $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$.

Другая причина формирования кислых загрязненных вод с высокими значениями Eh – стоки промышленных 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. 15.8). Высокие концентрации катионов многих элементов-комплексобразователей (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.) в кислых водах объясняются очень высокой растворимостью их сульфатов (см. раздел 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 концентрации H^+ ведет к проявлению процессов растворения, например:



В результате таких процессов содержащиеся в карбонатных и силикатных породах элементы (Ca, Al, Fe, Pb, Cu, Zn, Si и др.) переходят в водную фазу.

Существует несколько типов геохимических барьеров, препятствующих распространению кислых загрязненных вод. Наиболее активными среди них являются гидrolитический и карбонатный. Если pH среды подземных вод увеличивается, то происходят процессы гидролиза



и многие элементы осаждаются в твердую фазу.

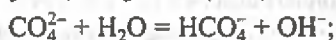
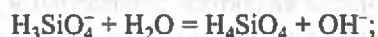
Эффективен также карбонатный барьер. Растворение карбонатов кислыми водами не может продолжаться бесконечно – с ростом концентрации HCO_3^- в подземных водах их pH увеличивается и растворение прекращается. Одновременно при взаимодействии кислых вод с карбонатными породами протекают реакции образования карбонатов многих элементов, например: $CaCO_3(\text{тв}) + Zn^{2+} = ZnCO_3(\text{тв}) + Ca^{2+}$.

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.

15.3.3. Щелочные воды с низкими положительными значениями Eh

Такие воды формируются под действием многих промышленных стоков (производство кальцинированной и каустической соды, азотно-туковые предприятия, заводы ферросплавов, кожевенные заводы, стоки тепловых электростанций и горнодобывающих комбинатов, разрабатывающих месторождения редких элементов в щелочных породах и др.). По общему химическому составу такие

щелочные загрязненные подземные воды имеют $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$, $\text{CO}_3\text{-H}_3\text{SiO}_4\text{-Na}$, $\text{H}_3\text{SiO}_4\text{-F-Na}$, $\text{F-H}_3\text{SiO}_4\text{-Na}$ и даже $\text{CO}_3\text{-NH}_4^+$ и OH-NH_4^+ состав; pH-задающими системами таких вод являются карбонатные и силикатные ионы:



но в случае поступления в воду аммиака причиной высоких значений pH является его гидролиз: $\text{NO}_3^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Снижение Eh в таких щелочных водах обусловлено известной уже закономерностью его снижения с ростом pH среды. Из уравнения Нернста, связывающего Eh с концентрациями веществ, участвующих в реакции, следует, что увеличение pH среды имеет своим следствием закономерное снижение Eh системы.

Способностью к накоплению и увеличению концентраций в щелочных водах обладают следующие элементы и вещества: а) катионогенные, образующие хорошо растворимые соединения с OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , H_3SiO_4 , к ним относятся натрий, литий, аммоний; б) элементы-комплексообразователи, имеющие высокую устойчивость своих комплексных соединений с OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- ,

Таблица 15.9

Элементы, типичные для загрязненных щелочных подземных вод с низкими положительными значениями Eh

Элементы	Миграционные формы элементов	Порядок максимальных содержаний (С), мг/л	С/ПДК
Катионогенные элементы			
Li	Li^+	n	n · 100
Na	Na^+	n · 10000	n · 1000
NH_4	NH_4^+	n · 1000	n · 10000
Элементы-комплексообразователи			
Th	$\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, $\text{Th}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$	n · 10	
U	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$	n · 10	n
Ti	$\text{TiO}(\text{OH})_n^{2-n}$, TiOF_n^{2-n} , $\text{TiO}(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$	n	n · 10
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$	n	n · 10
Анионогенные элементы			
P	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}	n · 10	n · 1000
F	F^-	n · 1000	n · 1000
Mo	MoO_4^{2-}	n	n · 10
B	H_2BO_3^- , HBO_3^{2-} , BO_3^{3-}	n · 100	n · 1000
Si	H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-}	n · 1000	n · 100

Таблица 15.10

Химический состав загрязненных щелочных подземных вод с низкими значениями Eh

Компоненты и показатели	Воды в районе горнообогатительного комбината		Воды в районе азотнотукового комбината	
	Источник 1	Источник 2	Источник 1	Источник 2
NH ₄ ⁺	-	-	400	937
Na ⁺	3676	24038	} 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 ⁻	-	-	-	-
HCO ₃ ⁻	} 5684	} 18941	не обн.	не обн.
CO ₃ ²⁻			798	1056
SO ₄ ²⁻	не обн.	не обн.	132	108
Cl ⁻	40	75	99	264
NO ₃ ⁻	-	-	280	475
NO ₂ ⁻	-	-	40	225
F	2000	11000	-	-
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, мВ	-	-100	210	170
Минерализация, мг/л	~11000	65000	1900	4500
Формула химического состава	-	-	$M_{1,9} \frac{CO_3 36 OH 35 NO_3 12}{NH_4 60 (Na + K) 40}$	$M_{4,5} \frac{OH 59 CO_3 18 NO_3 8}{NH_4 54 (Na + K) 46}$

это поливалентные элементы: уран, торий, алюминий, титан, ниобий, некоторые редкоземельные элементы, особенно церий; в) аниогенные элементы, анионы которых образуют хорошо растворимые соединения с Na⁺: фтор, молибден, вольфрам, фосфор и даже мышьяк. Миграционные формы всех этих элементов приведены в табл. 15.9.

Щелочные загрязненные подземные воды всегда недонасыщены по всем соединениям этих элементов, поэтому при концентрировании таких вод (например, при испарительном концентрировании грунтовых вод в аридной зоне) происхо-

дит направленное 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, как и кислые, способны к накоплению высоких концентраций многих элементов, 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-комплексообразователи, а также 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 в табл. 15.10 приведены химические составы подземных вод, формирующиеся в районах азотно-туковых и горнообогатительных предприятий, разрабатывающих месторождения редких элементов.

15.3.4. 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 на поля вносятся нитратные удобрения. Эти загрязненные подземные воды могут иметь разнообразный химический состав (гидрокарбонатный, сульфатный, хлоридный, нитратный), но их объединяет общее качество – относительно высокие значения Eh, при околонеutralной среде превышающие 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. Переменно-валентные элементы-комплексообразователи, окисленные формы которых образуют соединения, более растворимые, чем восстановленные. Таким классическим элементом является U(VI), его миграционная способность особенно резко увеличивается в случае образования им комплексных соединений с HCO_3^- и CO_3^{2-} .

2. Катионогенные элементы и элементы-комплексообразователи, образующие хорошо растворимые соединения с ведущими анионами подземных вод. К таким элементам относятся натрий, литий, стронций, барий, марганец. Эти элементы типичны для загрязненных подземных вод соледобывающих предприятий. При этом существует определенная селективность накопления этих элементов в подземных водах различного химического состава. Так, среди катионогенных элементов натрия и лития, 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 CO_3^{2-} , не могут концентрироваться в подземных водах с высоким содержанием $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (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 $\text{BaSO}_4(\text{тв})$ минимальна.

3. Аниогенные 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 опасна 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 Eh 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 ряде сельскохозяйственных регионов в нашей стране и в 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 концентрация NO_3^- составляет сотни миллиграммов на литр (и даже граммы на литр) при ПДК, равной 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, данные мониторинга свидетельствуют о неуклонном увеличении концентрации NO_3^- в грунтовых водах таких регионов. Это объясняется тем, что в связи с увеличением количества вносимых удобрений естественный процесс денитрификации отстает от темпов роста техногенного внесения NO_3^- в подземные воды.

15.3.5. Околонейтральные бескислородные–бессульфидные воды с низкими положительными значениями Eh

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 Eh подземных вод, особенно грунтовых, являются неокисленные органические вещества, присутствующие в промышленных, сельскохозяйственных и коммунально-бытовых стоках. Эти вещества потребляют кислород, поэтому концентрация кислорода в грунтовых подземных водах снижается до нескольких миллиграммов на литр (при обычной концентрации в незагрязненных водах до 10 мг/л) или он вообще исчезает.

В результате возникает инверсия окислительно-восстановительной зональности подземных вод. Она заключается 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 200 мВ и ниже (рис. 15.4). Это новое качество подземных вод в районах их загрязнения вызывает важнейшее отрицательное последствие – создается благоприятная геохимическая среда для миграции и накопления в них таких резко токсичных хими-

ческих компонентов, как аммоний, фосфор, мышьяк, которые характеризуются минимальными ПДК. Кроме того, подземные воды приобретают весь комплекс элементов, восстановленные соединения которых более растворимы, чем окисленные, 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 – происходит биохимическая трансформация азота в соответствии с рядом $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$.

В результате из менее токсичных нитратов образуются более токсичные соединения NO_2^- и NH_4^+ . При этом к аммонию, 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 фосфатов.

2. Подземные воды с низкими положительными значениями Eh являются активными концентраторами фосфора. Его основные формы в этих водах – анионы фосфорной кислоты H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , а также соединения фосфора с органическими веществами [Крайнов и др., 1993]. Последние имеют особенно большое значение в коммунально-бытовых и животноводческих стоках, поэтому подземные воды, загрязненные такими стоками, могут характеризоваться очень высокими концентрациями фосфатов (десятки мг/л), которые во много раз превышают 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
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	150	157
Ca^{2+}	131	133
Mg^{2+}	1,2	1,2
$\Sigma \text{неорг+орг}$	162,7	177,7
pH	7,2	7,7
Eh, мВ	+100,7*	+18,6*

Формула химического состава	$M_{1,3} \frac{\text{HCO}_3 65 \text{Cl} 24 \text{SO}_4 8 \text{PO}_4 3}{(\text{Na} + \text{K}) 38 \text{Ca} 38 \text{NH}_4 23}$	$M_{1,4} \frac{\text{HCO}_3 67 \text{Cl} 12 \text{PO}_4 7}{(\text{Na} + \text{K}) 38 \text{Ca} 36 \text{NH}_4 26}$
-----------------------------	--	--

*Расчетные значения Eh получены из соотношения концентраций в системе Fe.

3. Основными формами железа и марганца в подземных водах при низких значениях Eh являются Fe^{2+} и Mn^{2+} . В разделе 11.2 мы показали, что в бескислородно-бессульфидных водах соединениями, лимитирующими распределение железа и марганца, являются $FeCO_3(тв)$ и $MnCO_3(тв)$. Но концентрация CO_3^{2-} в таких водах при $pH \sim 7$ минимальна, это определяет значительное недосыщение подземных вод по $FeCO_3(тв)$ и $MnCO_3(тв)$. Этот дефицит насыщения ликвидируется переходом значительных масс железа и марганца в подземные воды из пород. В итоге подземные воды с низкими положительными значениями Eh всегда содержат $n - n \cdot 10$ 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 соответственно). Поэтому снижение Eh загрязненных подземных вод выводит их из разряда кондиционных сразу по нескольким компонентам.

Выделено два типа регионов, где происходят такие изменения химического состава подземных вод. Прежде всего это городские агломерации, в которых решающая роль в снижении Eh подземных вод принадлежит коммунально-бытовым стокам и свалкам, а также 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 агломераций – 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 эффективно в отношении создания новых геохимических ситуаций 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 <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 воды могут сохраняться загрязненными 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 околонейтральных геохимических сред с низкими положительными значениями Eh надо считать явлением, значительно угрожающим качеству подземных вод, поэтому необходимо принимать специальные меры 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 кислородсодержащих вод и просто кислорода (воздуха) в водоносный горизонт, содержащий бескислородные воды, технологическими очищениями подземных вод на поверхности и другими способами.

15.3.6. Околонейтральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями Eh

Сульфидсодержащие стоки распространены во многих видах промышленности (коксохимические предприятия, кожевенные заводы, сероплавильные производства, горнообогатительные предприятия, эксплуатирующие месторождения серы, сульфидов и др.). В результате поступления таких стоков в подземные воды они приобретают высокие концентрации H_2S , HS^- и S^{2-} ; pH-задающей системой таких загрязненных подземных вод являются сульфидные и гидросульфидные анионы $S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$ и далее $HS^- + H_2O = H_2S + OH^-$, а потенциалзадающей – система серы: $S^{2-} = S^0 + 2e$. В результате при низких концентрациях S^{2-} и HS^- формируется околонейтральная среда, а при высоких – щелочная (pH до 10) с низкими значениями Eh.

Кроме перечисленных наиболее распространенных соединений сульфидной серы сульфидные воды всегда содержат гамму промежуточных недоокисленных (или недовосстановленных) соединений серы, таких как $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , а также полимерные сульфидные анионы S_n^{2-} .

Такие сульфидные воды часто формируются 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^- , технологические мероприятия по очистке таких вод обычно 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–pH 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 HCO_3^-Na состав и щелочную среду, то в них всегда может присутствовать высокая концентрация фтора. Вследствие высокой растворимости NaF эти воды имеют большое недосыщение по $NaF(тв)$, которое часто ликвидируется переходом в воду значительных масс фтора из пород. В связи с этим в таких щелочных сульфидных водах может содержаться очень высокая концентрация фтора, достигающая десятков миллиграммов на литр, что на несколько порядков превышает ПДК.

Для сульфидных вод с низкими (отрицательными) значениями Eh характерны процессы осаждения многих халькофильных элементов в твердую фазу. Так, при взаимодействии $Fe^{2+} + S^{2-} + nH_2O = FeS \cdot nH_2O$ образуется гипергенный минерал гидротроилит $FeS \cdot nH_2O$, разрушающий обсадные трубы и придающий характерный черный цвет твердой фазе сульфидных стоков.

Основной геохимический барьер для сульфидных вод с отрицательными значениями Eh – окислительный кислородный барьер, освобождающий их от сульфидной серы и соответственно от селена и теллура.

Для щелочных сульфидных вод, содержащих высокую концентрацию фтора, эффективным геохимическим барьером является кальциевый (карбонатно-кальциевый) барьер, снижающий pH, величину отношения Na/Ca и соответственно

освобождающий воду от значительных масс фтора (поскольку CaF_2 – относительно плохо растворимое соединение).

Далее рассмотрим объекты и явления, которые наиболее активно изменяют геохимико-экологическое состояние подземных вод и в которых рассмотренные геохимические типы загрязненных подземных вод проявляются наиболее контрастно. Среди них наиболее значимы горнообогатительные комплексы и территории урбанизации.

15.4. Влияние стоков горно-обогатительных предприятий и их отвалов на эколого-геохимическое состояние подземных вод

15.4.1. Влияние стоков рудных и угольных месторождений

Рудные и угольные месторождения – мощный фактор изменения геохимико-экологического состояния среды, так как рудные и угольные массы месторождений термодинамически неустойчивы в геохимических ситуациях верхних водоносных горизонтов и, стремясь к равновесию с новой средой, так изменяют свой химический состав, что значительная часть их компонентов переходит в водную фазу складывающихся гидрогеохимических систем. В зависимости от минерального состава месторождений и геохимических особенностей среды каждый тип месторождений формирует присущий только ему состав подземных вод (см. табл. 15.11). Наиболее активные изменения геохимико-экологического состояния подземных вод и среды в целом производят месторождения сульфидов, редкометальные и угольные месторождения. В районах таких месторождений формируется весь спектр рассмотренных в разделе 15.3.1 геохимических типов загрязненных подземных вод.

Сульфидные месторождения. Среди этих месторождений наиболее активными загрязнителями подземных вод являются медноколчеданные сульфидные месторождения. В пределах отдельных регионов России такие месторождения широко распространены. Так, по состоянию на 1984 г. на Урале было известно 108 медноколчеданных месторождений и сотни рудопроявлений [Волков, 2000]. Отрицательное действие таких месторождений проявляется: а) в создании обширных полей подземных вод с измененным Eh–pH состоянием и б) в обогащении подземных вод многими токсичными нормируемыми микроэлементами. На таких медноколчеданных месторождениях изменения химического состава подземных вод осуществляет сама рудная минералогическая масса, обогащенная сульфидами, которые термодинамически неустойчивы в кислородсодержащей обстановке верхних водоносных горизонтов.

Гипергенные трансформации рудных минералов медноколчеданных месторождений заключаются в окислительном переводе труднорастворимых сульфидов (пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 и пр.) в хорошо растворимые сульфаты ($2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$, $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$ и т.д.). Такие гипергенные трансформации рудной медноколчеданной массы месторождений имеют гидрогеохимическим следствием увеличение концентраций SO_4^{2-} и многих рудных элементов. Все эти окислительные трансформации сопровождаются переходом в подземные воды значительной концентрации H^+ , что определяет снижение pH этих вод и соответственно резкое увеличение

Таблица 15.11

Содержание нормируемых химических элементов в подземных водах рудных и угольных месторождений Урала
(по литературным и нашим данным)

Типы месторождений	Геохимические типы подземных вод	pH	Eh	Максимальное содержание элементов (мг/л), под чертой – превышение, кратное ПДК					
				Fe	Mn	Al	Zn	Cu	Pb
Медноколчеданные	SO ₄ -HCO ₃ -Mg-Ca	<2-7	400÷800	17000	400	1840	5000	7710	2,3
	SO ₄ -Mg-Ca			5,7·10 ⁴	4000	3680	1000	7710	77
	SO ₄ -Al-Fe								
Cu и Ni в гипербазитах	SO ₄ -HCO ₃ -Mg-Ca	6-8	400÷500	45	-	0,5	0,5	0,8	-
	HCO ₃ -Ca-Na			150	-	-	-	-	-
Железорудные	HCO ₃ -Ca	5-7	400÷500	100	1,5	-	0,39	0,05	0,18
	HCO ₃ -SO ₄			333	15	-	-	-	6
	SO ₄ -HCO ₃ -Mg-Ca								
Бериллиевые	HCO ₃ -Ca	6-8	300÷450	50	1-2	4,5	0,5	0,05	0,01
	SO ₄ -Ca			167	10-20	8-10	-	-	-
Ниобий-танталовые	HCO ₃ -Ca	6-8,5	300÷450	20	2-5	1-5	0,1	0,1	0,01
	SO ₄ -Ca			67	20-50	2-10	-	-	-
Хромитовые	SO ₄ -HCO ₃ -Ca-Mg	7,5-8	200÷400	10	0,70	-	0,013	0,009	0,002
	HCO ₃ -Mg-Ca			33	7	-	-	-	-
Бокситовые	HCO ₃ -Mg-Ca	6-7,5	300÷500	15	1	1-5	0,5	0,4	-
	SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca			30	10	10-50	-	-	-
Ni в корах выветривания ультраосновных пород	HCO ₃ -Mg-Ca	6-8	300÷500	6,0	-	0,1	-	-	-
	SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca			20	-	-	-	-	-
Угольные	HCO ₃ -Ca	2-8	200÷600	1220	13	164	1,2	0,4	-
	HCO ₃ -SO ₄ -Mg-Ca			4070	130	320	-	-	-
	SO ₄ -Al-Fe								

Типы месторождений	Геохимические типы подземных вод	pH	Eh	Максимальное содержание элементов (мг/л), под чертой – превышение, кратное ПДК						
				Co	Ni	Be	Ti	Nb	F	Cr
Медноколчеданные	SO ₄ -HCO ₃ -Mg-Ca	<2-7	400÷800	13	3,5	-	-	-	n · 10	-
	SO ₄ -Mg-Ca			130	35	-	-	-	-	-
	SO ₄ -Al-Fe									
Cu и Ni в гипербазитах	SO ₄ -HCO ₃ -Mg-Ca	6-8	400÷500	-	-	-	-	-	-	-
	HCO ₃ -Ca-Na									
Железорудные	HCO ₃ -Ca	5-7	400÷500	0,06	0,06	-	2,8	-	-	-
	HCO ₃ -SO ₄			-	-	-	28	-	-	
	SO ₄ -HCO ₃ -Mg-Ca									
Бериллиевые	HCO ₃ -Ca	6-8	300÷450	-	-	0,05	0,02	0,1	2	-
	SO ₄ -Ca			-	-	250	-	-	1,3	-
Ниобий-танталовые	HCO ₃ -Ca	6-8,5	300÷450	-	-	0,02	0,1	0,02	4	-
	SO ₄ -Ca			-	-	100	-	2	2,7	-
Хромитовые	SO ₄ -HCO ₃ -Ca-Mg	7,5-8	200÷400	0,001	0,075	-	-	-	-	0,130
	HCO ₃ -Mg-Ca			-	-	-	-	-	-	-
Бокситовые	HCO ₃ -Mg-Ca	6-7,5	300÷500	-	-	0,002	0,1	-	-	-
	SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca			-	-	10	-	-	-	-
Ni в корах выветривания ультраосновных пород	HCO ₃ -Mg-Ca	6-8	300÷500	-	0,8	-	-	-	-	-
	SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca			-	8	-	-	-	-	-
Угольные	HCO ₃ -Ca	2-8	200÷600	5,8	6,7	0,29	-	-	-	-
	HCO ₃ -SO ₄ -Mg-Ca			5,8	67	1450	-	-	-	-
	SO ₄ -Al-Fe									

Таблица 15.12

Химический состав кислых рудничных вод медноколчеданных месторождений Урала и Кавказа, мг/л

Компоненты и показатели	Урал			
	Блява № 1	Блява № 2	Гайское № 1	Гайское № 2
H ⁺	1,4	6,3	12,6	1,3
K	58,5	0,2	248,6	0,5
Na	3267,4	3651,5	2561,3	2559,4
Mg	867,6	889,3	69,8	409,2
Ca	320,6	16,4	643,5	143,1
Fe ²⁺	12923,2	1926,5	10080	1920,9
Fe ³⁺	3934,2	2289,4	1280	1340,2
Al	381	50	1042	350
Mn	12	31,6	24	28
Cu	1120	1000	1920	600
Cl	242,2	286,4	376,4	691,2
SO ₄	43008	18537,6	34780	15773,8
HSO ₄	7954	7275	8924	456,9
pH	2,85	2,2	1,9	2,4
Eh, мВ	+500	+400	+373	+445
Формула химического состава	$M_{74} \frac{SO_4 91 HSO_4 8}{Fe^{2+} 47 Fe^{3+} 22}$	$M_{36} \frac{(SO_4 + HSO_4) 98}{Fe 41 Na 34}$	$M_{62,6} \frac{SO_4 88 HSO_4 11}{Fe 59 Al 14}$	$M_{24,3} \frac{(SO_4 + HSO_4) 94}{Fe 40 Al 11}$

Компоненты и показатели	Урал		Кавказ	
	Ломовское	Левиха	Танзут	Ахтала
H ⁺	3,2	7,6	15,8	5
K	3,1	1,7	48	1,9
Na	117,5	88,6	73,1	101,2
Mg	1038,9	1647,5	145,8	124,6
Ca	668,2	1670,4	14,4	431,3
Fe ²⁺	690,6	781,8	733,1	274,6
Fe ³⁺	4243,8	2903,6	3199,6	1372,7
Al	350	600	30	40
Mn	56	222	4	3,2
Cu	1450	960	80	80
Cl	8,6	37	12,1	27,3
SO ₄	21588	22979,5	7427,5	5990,4
HSO ₄	1525,8	3891,1	2612,2	669,3
pH	2,6	2,4	1,0	2,4
Eh, мВ	+535	+450	+668	+783
Формула химического состава	$M_{34,8} \frac{(SO_4 + HSO_4) 100}{Fe 54 Mg 18 Al 8}$	$M_{35,9} \frac{(SO_4 + HSO_4) 100}{Fe 35 Mg 26 Cu 56}$	$M_{13,4} \frac{(SO_4 + HSO_4) 100}{Fe 79}$	$M_{9,3} \frac{(SO_4 + HSO_4) 99}{Fe 63 Ca 16}$

Таблица 15.13

Микроэлементный состав кислых вод района сульфидных месторождений
Айрон Маунтайн (Nordstrom, 1983), мг/л

SO ₄	29500	Al	1075
HCO ₃	<1	Zn	1450
Cl	<1	Cu	182
Na	55	Cd	12,5
Ca	265	Ni	1,8
Mg	710	Mn	13,9
Fe(II)	6100	SiO ₂	153
Fe(III)	1400	pH	1,0

их окислительно-восстановительного потенциала (до +800 мВ), т.е. формируется первый геохимический тип загрязненных техногенных вод с низкими значениями pH при максимальных Eh.

Общая тенденция в изменении химического состава подземных вод сульфидных месторождений суммируется в векторном движении фигуративных точек подземных вод на диаграмме рис. 15.10 в сторону меньших pH и больших Eh при увеличении в них массы дисульфидов (пирита, халькопирита) и степени превышения их положения над базисом дренирования. Примеры таких крайне измененных геохимических типов подземных вод мы приводим в табл. 15.12, а микроэлементный состав кислых вод – в табл. 15.13.

В результате вокруг медноколчеданных месторождений формируются обширные гидрогеохимические поля аномальных кислых сульфатных подземных вод, характеризующихся увеличением концентраций многих рудных и нерудных компонентов. Такие классические гидрогеохимические поля формируют Карабашское, Учалинское, Блявинское, Гайское, Сибайское, Маканское, Бурибайское, имени XIX партсъезда и другие месторождения Урала. Среди комплекса химических элементов, формирующих аномальные гидрогеохимические поля, выделяются две группы элементов: первую группу составляют халькофильные элементы самих окисляющихся сульфидных минералов, к ним относятся Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Mo, Se, Te; второй комплекс составляют элементы, переходящие в агрессивные кислые воды из пород: Al, Be, Si, Sc, Ga, Nb, Li, Cs.

Подчеркнем, что среди элементов, присутствующих в подземных водах в районах медноколчеданных месторождений, экологически более опасны не сами типоморфные элементы этих месторождений – цинк, медь, свинец (их ПДК в питьевых водах весьма высоки), а микроэлементы, являющиеся геохимическими спутниками этих элементов, как в самих минералах, так и во вмещающих породах. К ним относятся Cd, Hg, As, Be, имеющие минимальные ПДК в питьевой воде, поэтому их концентрации всегда превышают ПДК. Эти элементы опасны еще и в связи с тем, что большая их часть подвержена процессам метилирования с образованием различных форм Cd(CH₃)⁺, Hg(CH₃)⁺, As(CH₃)₃⁰, токсичность которых на порядок выше, чем у их простых катионных форм. В связи с распространением этих элементов в подземных водах известны массовые случаи отравления населения мышьяком и ртутью (на Урале и в некоторых рудных районах западных штатов США).

Массы рудных элементов, выносимых с месторождений подземными водами, могут быть чрезвычайно большими. Шахтные водоотливы на медноколчеданных месторождениях составляют $n \cdot 10 \text{ м}^3/\text{ч}$, что определяет вынос таких элементов, как Fe и др., в количестве нескольких килограммов в сутки.

Общая геохимическая ситуация в корах выветривания и подземных водах верхних водоносных горизонтов в большинстве регионов России не препятствует распространению кислых вод, т.е. они не являются для этих вод значимыми геохимическими барьерами, поэтому в районах медноколчеданных месторождений кислые воды с высокими концентрациями нормируемых компонентов имеют тенденцию к широкому распространению. Известны кислые реки в районах месторождений Большого Кавказа (район месторождения Худес), а также кислые озера (Гайское кислое озеро) на Южном Урале.

Редкометалльные месторождения. Наиболее значимыми среди них являются месторождения бериллия, лития, ниобия, титана, различных РЗЭ, хрома. Основные минералы этих элементов представлены преимущественно силикатами (берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, сподумен $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$, поллуцит $\text{CsAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), оксидами (пироклор Na, Ca, TR), $(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{OH}, \text{F})\text{O}_6$), фосфатами (ксенотим YPO_4), фторидами (CeF_3) и др. Эти минералы существуют в породах как в коренном залегании, так и в виде различных россыпей (особенно монацитовых). В отличие от сульфидных месторождений, вектор изменения Eh-pH состояния подземных вод месторождений редких элементов направлен в противоположную сторону, а именно в сторону увеличения pH и снижения Eh. Главная причина таких изменений заключается в том, что основными факторами изменения химического состава подземных вод большинства месторождений редких элементов являются не сами рудные минералы (преимущественно силикаты, массы и состав которых не могут быть геохимически значимы для формирования общего химического состава подземных вод), а силикатные вмещающие породы, состав которых изменяется от нормальных гранитоидов до высокощелочных (агпайтовых) нефелиновых сиенитов. В таком диапазоне петрографических типов пород формируется чрезвычайно широкий спектр кислотно-щелочного состояния подземных вод, начиная от pH - 7 до 11-12 (табл. 15.14).

Подземные воды в районах многих месторождений редких элементов обладают чрезвычайно высокой токсичностью и экологической опасностью. ПДК многих редких элементов в питьевых и загрязненных водах чрезвычайно малы (Be 0,2; Li 30; Nb 10; Ti 100; Cr^{6+} 50; Cr^{3+} 500 мкг/л) и такие концентрации широко распространены в районах месторождений этих элементов.

Экологическая особенность перечисленных минералов редких элементов заключается в том, что в этих минералах редкие элементы достаточно часто ассоциируются с ураном и торием, поэтому последствия гипергенных трансформаций этих минералов заключаются не только в увеличении концентраций отдельных редких элементов в подземных водах, но и общем увеличении как их радиоактивности, так и в целом среды. Наиболее значительные эколого-гидрогеохимические изменения среды производят наиболее крупные месторождения бериллия (Малышевское и др.); ниобия, тантала (Вишневогорский комплекс нефелиновых сиенитов); хромитовые проявления, а также россыпи редкоземельных минералов (особенно монацита). Основные элементы всех этих месторождений в геохимическом отношении являются так называемыми элементами-гидролизатами. Это означает, что, имея низкие произведения растворимости гидроксидов, они должны гидролизироваться и образовывать труднорастворимые гидроксиды в

Таблица 15.14

Химический состав рудничных вод Ловозерского массива, мг/л

Компоненты и показатели	Номера проб			
	207	217	82	115
Na ⁺	1615	16596	3676	20200
K ⁺			34,7	172
Ca ²⁺	1	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Mg ²⁺	0,6	0,6	20	25
Cl ⁻	8	21	40	70
SO ₄ ²⁻	16	200	Не обн.	Не обн.
Сумма карбонатов по титруемой щелочности	1447	14060	3880	6782
Сумма карбонатов (прямое определение)	—	—	1804	1425
SiO ₂	140	600	260	6800–7150
F ⁻	750	6250	2000	11000–12500
Al	75	~950	6	—
Li	0,244	>0,250	—	—
Rb	0,017	—	—	—
Cu	—	—	—	—
Zn	—	0,400	—	—
Pb	—	—	—	—
Ti	—	—	0,350	1,5
Nb	0,080	—	0,005	—
P	1 2	6,0	100	—
W	—	—	—	—
pH	9,9	9,95	9,95	11,85
Сухой остаток	~39000	~39000	~11000	~50000

слабокислой, а тем более в околонеutralной среде. Поэтому в соответствии с теоретическими позициями гидролиза содержания всех рассматриваемых редких элементов-гидролизатов в подземных водах должны быть значительно меньше 0,1 мг/л. В реальности же концентрации этих элементов в подземных водах оказываются гораздо больше. Причина в том, что они являются не только элементами-гидролизатами, но и элементами-комплексобразователями. Поэтому в присутствии комплексообразующих анионов (а для этих элементов ими являются анионы фульвокислот и фтора) путем образования растворимых комплексных соединений эти элементы, не гидролизуясь, удерживаются в околонеutralных водах до значительных концентраций (табл. 15.11, 15.14). В районе Малышевского месторождения бериллия его содержание в грунтовых водах увеличивается до $n \cdot 10$ мг/л; в водах месторождений ниобия и РЗЭ в нефелиновых сиенитах содержания этих элементов значительно превышают ПДК.

Увеличению концентраций РЗЭ способствует также их комплексообразование с фтором, поскольку флюорит (CaF₂) – постоянный спутник минералов редких элементов на их месторождениях. Поэтому основные миграционные формы токсичных редких элементов в околонеutralных подземных водах представле-

Номера проб					
84	85	86	87	114	119
22523	26260	24038	24947	23735	23230
192	252	222	232	202	202
He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
100	40	100	140	113	5
75	75	75	60	86	70
He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
15650	15350	16275	9162	7034	7023
~2000	1760	2666	2640	2041	2314
6000-8000	~9000-13000	~9000-13000	5000-7800	7800-9750	7800-8800
11250	12500	11000	12500-15000	11000-12000	12500
-	-	-	-	-	~1000
-	-	~18,6	~18,0	-	~16,2
-	-	~6,0	~6,0	-	~6,6
-	-	0,283	0,690	-	0,928
-	-	-	-	-	-
-	-	0,032	0,017	-	0,026
1,100	10	0,90	1,2	2,0	1,5
-	0,015	0,010	0,015	-	0,400
150	150	125	125	-	-
0,3	0,3	-	-	-	-
11,94	12,0	11,74	11,70	11,9	11,8-12,0
~55000	~65000	~65000	~60000	~50000	~55000

ны их элементарными соединениями ($\text{Be}(\text{Fk})^0$, $\text{Nb}(\text{Fk})_n^{5-2n}$ и др.), а также фторкомплексными соединениями. В связи с этим в районах большинства месторождений редких элементов увеличение концентраций редких элементов в подземных водах парагенетически ассоциируется с повышением в них содержания фтора (обычно до нескольких миллиграммов на литр). На этом фоне совершенно уникальными выглядят рудничные воды Ловозерского массива агпайтовых нефелиновых сиенитов, являющегося крупным месторождением ниобия, тантала, титана, РЗЭ и других редких элементов. Концентрация фтора в этих рудничных водах увеличивается до 10-15 г/л [Крайнов, 1973] и соответственно в воде присутствуют уникальные концентрации многих редких элементов-комплексобразователей (табл. 15.14)

Общие гидрогеохимические особенности распределения редких элементов в подземных водах с разными рН выглядят следующим образом: катионогенные элементы-комплексобразователи типа бериллия имеют максимальные концентрации только в кислых водах, с ростом рН (несмотря на комплексобразование) их концентрации уменьшаются вследствие интенсификации процессов гидролиза элементов и их осаждения в твердую фазу в виде различных гидроксидов

(Be(OH)₂ и др.). Анионогенные элементы-комплексобразователи типа ниобия способны образовывать максимумы концентраций как в кислых, так и в щелочных водах [Крайнов, 1973].

Элемент-спутник большинства месторождений редких элементов – литий – в виде собственных минералов (сподумен и др.), а также в виде изоморфной примеси к другим минералам. Поэтому в районах большинства месторождений редких элементов, особенно связанных с пегматитами, происходит увеличение концентрации лития в грунтовых водах (до $n \cdot 10$ мкг/л), а также в различных гипергенных образованиях, особенно в глинистых, где он находится в сорбционной форме.

Как отмечалось выше, важнейшее последствие влияния месторождений многих редких элементов, особенно редкоземельных, на экологическое состояние среды выражается в увеличении ее радиоактивности, так как многие минералы этих элементов содержат уран и торий (до 0,1–1%), например, монацит Ce,La,Th[PO₄], лопарит (Na,Ce,Th,Ca) (Ti, Nb)O₃, эвксенит (Ce,U)(Nb,Ta,Ti)O₆, фергуссонит (TR,U,Ca,Th) (Nb,Na,Ti)O₄. Классический пример – россыпные месторождения, генетически связанные с массивами гранитоидов. Следствия повышенной радиоактивности минералов редких элементов заключаются в увеличении концентрации урана в гипергенных образованиях – почвах и торфах, а также в радиоактивных преобразованиях U–Ra–Rn и торий–торон, поэтому в районах монацитовых россыпей гаммафон увеличен до 1000–3000 мкГ/ч [Волков и др., 1992].

Достаточно опасными экологическими состояниями среды характеризуются *хромитсодержащие месторождения*. Основные минералы хрома таких месторождений – хромшпинелиды (Mg,Fe)CrO₄ – в гипергенных ситуациях подвергаются растворению, что сопровождается увеличением концентрации хрома в грунтовых водах до $n \cdot 10$ – $n \cdot 100$ мкг/л (известны содержания хрома в щелочных водах, достигающие n мг/л).

Хром – анионогенный элемент, его миграция в подземных водах осуществляется в виде CrO₄²⁻ при высоких значениях Eh и CrO₄²⁻ при низких значениях Eh и высоких pH. Чем большей щелочностью обладает водная среда, тем больше поле стабильности анионов хрома в этой среде. Геохимические особенности ультраосновных пород таковы, что их гипергенные преобразования способствуют увеличению pH грунтовых вод (pH может достигать 8–9). Такие ситуации благоприятны для накопления хрома в воде, особенно при увеличении в них концентрации натрия, поскольку хроматы и хромиты натрия – хорошо растворимые соединения. Поэтому уже при pH 7–7,5 извлечение хрома из пород интенсифицируется, и он накапливается в подземных водах. При этом, чем выше pH, тем ниже оказывается граница существования хрома в шестивалентной форме, которая является высокотоксичным соединением и имеет минимальную ПДК (100 мкг/л).

Угольные месторождения – важнейший эколого-гидрогеохимический фактор, его значение определяется огромными массами воды с аномальным химическим составом, откачиваемой при обработке месторождений и поступающей в среду. Основными агентами, влияющими на качество подземных вод угольных месторождений, являются органические вещества, составляющие основу углей, а также степень пиритизации углей. В зависимости от степени пиритизации углей выделяются два гидрогеохимических типа угольных месторождений, которые различаются по качеству формирующихся в них подземных вод. При малой степени пиритизации образуются околонейтральные подземные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала и

Таблица 15.15

Содержание химических элементов в шахтных водах
Кизеловского каменноугольного бассейна (шахта Центральная,
водоносный горизонт D₁-C₂), по данным Ф.И. Лосева и В.З. Рубейкина

Компоненты и эле- менты	Содержание*, мг/л	Компоненты и эле- менты	Содержание*, мг/л
SO ₄ ²⁻	2720 – 4445 3267	Co	0,012 – 5,8 0,82
Fe	496 – 1221 805	Cu	0,002 – 1,560 0,307
Al	98 – 164 121	Zn	0,363 – 0,640 0,502
Be	0,030 – 0,107 0,053	PЗЭ	0,063 – 2,55 1,33
Ni	0,019 – 6,70 1,36	pH	2,3 – 2,7 2,5

* Над чертой – минимальное–максимальное, под чертой – среднее.

повышенной концентрацией Fe²⁺. Классический пример – многие месторождения Донбасса и Урала.

В пределах большинства таких угольных месторождений минерализация подземных вод увеличивается с глубиной. Так, в Челябинском бассейне минерализация шахтных вод с глубиной увеличивается до 18 г/л, в Кизеловском бассейне – до 88,5 г/л при Cl-Na составе [Черняев и др., 1976], в Донбассе до 10–15 г/л. Для угольных месторождений увеличение глубины формирования подземных вод означает, как правило, формирование их геохимической зональности, которая выражается в закономерной смене их геохимических типов в соответствии с рядом HCO₃-Ca → HCO₃-Na → HCO₃-Cl-Na → Cl-Na. В большинстве случаев подземные воды верхних горизонтов таких месторождений не удовлетворяют ГОСТ только по содержанию железа и марганца (увеличение содержаний до 1–5 мг/л) и жесткости (до 10 мг-экв. и более).

Зональное строение гидрогеохимического разреза и в целом относительная экологическая безопасность подземных вод в верхних водоносных горизонтах шахтных полей нарушаются в районах развития пиритизированных каменных углей, где уже в верхних водоносных горизонтах формируется зона кислых сульфатных подземных вод с высокими концентрациями токсичных химических элементов. Это явление особенно сильно проявлено в пределах Кизеловского каменноугольного бассейна, угли которого в значительной степени пиритизированы. В результате окисления пирита по обычной схеме $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ состав шахтных вод этого бассейна подобен водам медноколчеданных месторождений (табл. 15.15). Отличие лишь в том, что окисление пирита углей происходит в условиях постоянного дефицита кислорода, расходуемого еще и на окисление органических веществ, т.е. в условиях низких положительных значений окислительного потенциала подземных вод. В результате формируются кислые среды с относительно низкими

значениями Eh, которые определяют положение фигуративных точек подземных вод в поле высокой стабильности соединений Fe^{2+} , поэтому Fe^{2+} интенсивно переходит из пород в подземные воды и накапливается в них (до 4–5 г/л!).

Такая кислая и практически бескислородная геохимическая среда благоприятна для перевода в подземные воды и накопления них других элементов, концентрирующихся в каменных углях: Mn, Al, Be, Ge, Co, Ni, Cu, PЗЭ и др. Это делает кислые воды, откачиваемые при шахтном водоотливе, экологически опасными, тем более, что их очистка редко бывает качественной. Например, общие ресурсы подземных вод на действующих угольных месторождениях Урала на 1976 г. составляли 460 000 м³/сут, из этого количества для нужд самих шахт, обогатительных фабрик, а также для полива использовалось всего 20–25%, остальная вода сбрасывалась в близлежащие реки и водоемы. Ожидаемые прогнозы водопритока на 1990–2000 гг. по Кизеловскому бассейну, по данным работы [Черняев, Сирман, 1976], составляли 240 000 м³/сут, это означает, что такие некондиционные воды без необходимой очистки могут представлять собой опасное экологическое явление.

15.4.2. Влияние отвалов горно-обогатительных предприятий

Это крупнейшая экологическая проблема, актуальность которой во многих горнорудных регионах уже превышает экологическую значимость самих месторождений, что объясняется следующим. Во-первых, длительное время из рудной массы месторождений во многих регионах извлекались только основные рудные элементы, остальные же элементы, в том числе и самые токсичные, уходили в отвалы и складировались в них. Во-вторых, находясь выше базиса дренирования, отвальные массы являются мощным источником этих токсичных элементов для подземных вод.

Такая экологически опасная ситуация сложилась во многих горнорудных регионах России, но особенно в пределах Урала. Урал – крупнейший горнорудный и промышленный регион России, его полезные ископаемые и природные ресурсы осваиваются свыше 300 лет. За это время в районах горнорудных и промышленных предприятий Урала накопились огромные массы разнообразных по составу отвалов (отвалы горнорудных предприятий, металлургические шлаки, различные хвостохранилища и шламоотвалы). Так, только в Свердловской области накоплено 8,5 млрд т техногенных отходов [Мормиль и др., 2002]. По данным работы [Зайнулин и др., 1997] в Башкортостане в отвалах, на свалках и хранилищах находится 2 млрд т промышленных и бытовых отходов, они занимают площадь более 4,5 тыс. га. Большое значение среди них имеют отходы металлургического производства. Ежегодно в республике образуется 73 тыс. т шлаков доменного производства и более 76 тыс. т шлаков сталеплавильного производства. Всего накопилось более 4,5 млн т таких шлаков. Такая же ситуация характерна для многих районов Урала.

Отвалы рудных месторождений Урала характеризуются следующими геохимическими особенностями. Эти техногенные образования содержат неизвлеченные остатки основного производства, а также значительные массы редких элементов (Cd, Be, Hg, Se, As и др.), которые не извлекались из первичных руд. По существу, эти накопления аналогичны рудным месторождениям, но с тем отличием, что расположены выше уровня грунтовых вод, т.е. в окислительной зоне, и содержат токсичные элементы в доступных для растворения формах, следова-

тельно, более опасны. По комплексу и концентрациям многих элементов отвалы даже более активны, чем многие рудные месторождения. В соответствии с положениями раздела 15.3 основным фактором, влияющим на концентрации и распределение химических элементов в подземных водах промышленных отвалов, является то Eh–pH состояние водной среды, которое создается в водной фазе отвалов. В свою очередь Eh–pH состояние определяется генезисом отвалов и их вещественным составом.

В связи с этим по влиянию на химический состав подземных вод и концентрации в них химических элементов выделяются три вида отвалов:

1) отвалы горнорудных и прочих промышленных предприятий, формирующие кислые воды с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала;

2) отвалы, формирующие околонейтральные бескислородные-бессульфидные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала;

3) отвалы, формирующие сульфидные щелочные воды с низкими отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала.

Кислые подотвальные подземные воды с высокими значениями Eh формируются в районах горнорудных предприятий, эксплуатирующих и утилизирующих медноколчеданные и железорудные месторождения, отвалы которых содержат железо и сульфидную серу. Так, в отвалах горнодобывающих предприятий Башкортостана за годы их деятельности накопилось 1328,984 млн т вскрышных и попутных пород, которые содержат железо, медь, цинк и др. Из-за неполной переработки такого сырья образуются хвосты, которые содержат еще и сульфидную серу (до 35%) [Зайнуллин и др., 1997]. Подобная ситуация характерна для многих горнорудных предприятий Урала, эксплуатирующих медноколчеданные, железорудные и прочие месторождения (Карабашский, Гайский, Сибайский, Бакальский рудные районы), отвалы которых содержат высокие концентрации железа и сульфидной серы.

Содержащаяся в отвалах значительная масса Fe^{2+} влияет на Eh–pH состояние среды. Здесь железо является главным типоморфным Eh–pH управляющим компонентом, действие которого не сдерживается другими Eh–pH задающими веществами (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_3SiO_4 и др.). Геохимическая суть этого явления заключается в том, что при взаимодействии с кислородсодержащими грунтовыми водами в результате реакций окисления и гидролиза $4Fe^{2+} + O_2 + H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8H^+$ происходит увеличение концентрации иона H^+ , что создает и удерживает низкие значения pH грунтовых вод и соответственно увеличивает их Eh. В результате формируются сульфатные подземные воды, которые подобны водам медноколчеданных месторождений и содержат высокие концентрации рудных элементов-комплексообразователей (Mn, Zn, Cd, Be, Al, Ti, As). Содержание железа в таких кислых подотвальных водах достигает $n \cdot 100 - n \cdot 1000$ мг/л, а концентрации других элементов: Mn $n-n \cdot 10$; Zn $n \cdot 10$; Cu n ; Pb $0, n$; As $0, n$; Cd $0, n-n \cdot 100$ мг/л. При этом соотношения среди элементов сдвигаются в сторону более токсичных микроэлементов.

Это явление объясняется тем, что технологические процессы переработки руды на разных производствах нацелены на извлечение основных элементов и в результате селективно обогащают отходы многими редкими элементами. Так, в отходах медной промышленности – хвостах обогащения, шлаконакопительях и металлургических шлаках – на территории Свердловской области сосредоточено не менее 2,6 тыс. т кадмия (по данным [Волков, 2000]). В результате

Таблица 15.16

Геохимические ресурсы шлаков Режевских предприятий, по [Волков и др., 1992]

Элементы	Содержание		Ресурсы, т
	кг/т	кг/м ³	
FeO	157,4	220,0	2 200 000
Ni	3,713	5,189	51 890
Mn	2,802	3,916	39 160
Cr	2,238	3,128	31 280
S _{общ}	2,0	2,8	28 000
Pb	0,168	0,235	2 350
As	0,071	0,099	990
Cd	0,012	0,017	170

Примечание. Объем шлакоотвалов составляет 10 млн т, общие техногенные ресурсы – 15 млн т.

соотношения между элементами в водах, формирующихся под влиянием отвалных образований, становятся обратными тем, которые возникают в кислых водах медноколчеданных месторождений. Так, в приотвальных поверхностных водах Сибая содержание кадмия достигает 380 мг/л (!) [Емлин, 1991]. Расчеты С.Н. Волкова (2000) показали, что в той же Свердловской области с инфильтрационным стоком с отвалов вскрышных пород и хвостохранилищ (площадь 1,2 тыс. км²) за год мобилизуется не менее 24 тыс. т кадмия. Весь мобилизуемый таким образом кадмий распределяется в приотвальных участках ландшафтов. Будучи инородными по отношению к околонеутральной среде образованиями, эти отвалные воды, перемещаясь в эту среду, подвергаются дисперсии и самоочищению.

Главная причина самоочищения – гидролиз трехвалентного железа и его осаждение в виде различных гидроксидных соединений (лимонита, гетита, гидрогетита и пр.) при смешении кислых подотвальных вод с околонеутральными кислородсодержащими грунтовыми водами. Это постоянный закономерный и неприменный геохимический процесс, ограничивающий распространение кислых вод в среде и освобождающий их от многих токсичных элементов, особенно от Cu, Zn, Cd, Pb, As. Процент осаждения этих элементов при нейтрализации и самоочищении подотвальных кислых вод может достигать 70%. Это означает, что значительная часть экологической токсичности кислых подотвальных вод при их нейтрализации уходит в твердую фазу среды, т.е. в почвы, породы кор выветривания и пр. В работах [Гаськова, 2005; Бортикова и др., 2003, 2006] выполнены минералогические и химико-аналитические исследования отвалов сульфидных рудных месторождений и разработаны количественные компьютерные модели таких техногенных систем.

Еще более значимы в экологическом отношении *подотвальные околонеутральные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала*. Типичны в этом отношении отходы и отвалы многих месторождений редких элементов в силикатных породах (бериллиевые и литий-бериллиевые, ниобиево-редкоземельные и др.), а также месторождений никеля

в корях выветривания ультрамафических пород. Эти отвалы содержат значительные массы разнообразных элементов, особенно типоморфных для данных месторождений. Пример такого накопления приведен в табл. 15.16, где показаны геохимические ресурсы шлакоотвалов никелевых предприятий в г. Реж (Свердловская область). Показано, что общие техногенные ресурсы шлакоотвалов составляют не менее 15 млн т. Эти отложения содержат только подвижного железа более 2 млн т. Но вместе с относительно малотоксичным железом в отвалах находится 170 т кадмия и почти тысяча тонн мышьяка. Важнейшее свойство таких отвалов заключается в том, что они содержат рН-буферирующие силикатные массы (особенно магниевые), гипергенные преобразования которых по обобщенной схеме $Mg_2SiO_4 + 2H_2O = 2Mg^{2+} + 4OH^- + SiO_{2(водн)}$, а также последующий гидролиз силикатных анионов по схеме $H_3SiO_4^- + H_2O = H_4SiO_4 + OH^-$, поставляя в водную фазу ионы OH^- , поддерживают в ней околонейтральные значения рН. При этом находящиеся в отвалах органические вещества, а также вещества, содержащие железо в виде Fe^{2+} , удерживают окислительно-восстановительный потенциал на уровне низких положительных значений (<300 мВ), что создает среду, благоприятную для накопления в водах многих рудных элементов в низкоокисленных формах. Типичными такими элементами являются Fe^{2+} и Mn^{2+} , а также типоморфные элементы самих месторождений редких элементов (Be, Nb, Ni, Cr и др.).

Специфика рассматриваемого типа отвальных вод заключается в том, что при околонейтральной среде и экологически неопасном общем химическом составе вод (HCO_3^-Ca , HCO_3^-Mg , SO_4^-Ca , SO_4^-Mg), они приобретают те типоморфные элементы, которые содержатся в рудной отвальной и шлакообразующей массе. Промышленное извлечение рудных элементов из рудной массы на горно-обогатительных предприятиях далеко не полное, поэтому отвальные массы содержат сотни тысяч тонн типоморфных и сопутствующих элементов рудных месторождений. Так, воды отвалов и шламообразующих образований никелевых месторождений в корях выветривания при околонейтральной среде содержат ураганные концентрации никеля – до 1 мг/л и более (при сопутствующих высоких концентрациях Fe, Mn, Cr); воды отвалов бериллиевых месторождений и рудопроявлений (Малышевское месторождение) содержат 0,1–0,01 мг/л бериллия.

Дело осложняется тем, что ПДК всех редких элементов минимальны – они изменяются от 100 мкг/л для никеля до 0,2 мкг/л для бериллия – это наиболее опасные токсичные элементы. Поэтому даже небольшое увеличение концентраций этих элементов в подотвальных водах делают среду экологически опасной. Будучи околонейтральными образованиями, такие воды лишь в малой степени подвергаются процессам самоочищения. Самоочищению этих вод препятствуют значительные комплексообразующие свойства этих элементов – все они образуют устойчивые комплексные соединения с анионами фульво- и гуминовых кислот и поэтому чрезвычайно устойчивы в водной среде. Уменьшение концентраций этих химических элементов в водах происходит преимущественно в результате дисперсионных процессов, но необходима их значительная интенсивность, чтобы довести эти воды до кондиционного по ПДК состояния. Подотвальные воды таких месторождений являются мощными загрязнителями, поскольку выносимые ими массы редких и рудных элементов в среду оказываются чрезвычайно значительными. Так, по [Волкову и др., 1992], только один отвал Режского никелевого предприятия поставляет в отвальный водосточник в год 25,87 кг никеля,

13,8 т серы, 14,4 кг хрома. Все эти массы элементов являются активными загрязнителями среды, ухудшающими ее экологическое состояние.

И наконец, в ряде районов горнодобывающих и горнообогатительных предприятий Урала при взаимодействии с их отвалами формируются *сульфидные и сероводородные воды с низкими (отрицательными) значениями окислительно-восстановительного потенциала*. Это происходит в том случае, когда отвалы содержат значительные массы элементарной (S^0) или сульфидной (S^{2-}) серы. Подобные отвалы, в частности, распространены на горнодобывающих предприятиях Башкортостана [Зайнуллин и др., 1997]. Они образуются вследствие неполной переработки сырья и содержат до 35% сульфидной серы. Такие хвосты в Башкортостане занимают площадь почти 1000 га, а их масса составляет 103 млн т. В условиях окислительных процессов при взаимодействии с этими отвалами формируются подкисляемые сульфатные воды ($S^0 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+$; $S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+$).

Если же такие взаимодействия происходят вне кислородных ситуаций, формируются щелочные сульфидные воды ($S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$ и далее $HS^- + H_2O = H_2S + OH^-$).

15.5. Влияние урбанизации и прогрессирующего накопления твердых бытовых отходов

Среди факторов урбанизации, ухудшающих экологическое состояние среды, важнейший – влияние накопления твердых бытовых отходов (ТБО) в свалках. В настоящее время эколого-геохимический аспект влияния свалок активно изучается во всех развитых странах, где это влияние приняло уже угрожающий характер. В России наиболее значимыми в этом отношении являются работы [Трушин 1994; Зайнуллин и др., 1997; Абрахманов, 1997; Дементьев, 2000], а в Германии Г. Милда (1990).

Свалочная масса представляет собой своеобразный геохимический реактор, где протекает комплекс физико-химических и биохимических процессов, которые изменяют общий химический состав подземных вод, концентрации в них токсичных микроэлементов и органических веществ.

Общий химический состав вод свалок. В соответствии с нашей типизацией загрязненных подземных вод (см. раздел 15.3) основной геохимический тип загрязненных вод свалок – околонейтральные и щелочные (pH 6-9) воды с низкими положительными (<250 мВ) значениями окислительно-восстановительного потенциала. Под влиянием свалок формируется вся гамма околонейтальных (SO_4 -Ca, HCO_3 -Ca, HCO_3 -Mg) и щелочных (HCO_3 -Na, HCO_3 -Cl-Na, CO_3 -Cl-Na, Cl- HCO_3 -Na и NH_4 - CO_3) вод с минерализацией до n г/л. Среди этих геохимических типов экологически опасен только последний – NH_4 - CO_3 – геохимический тип грунтовых вод, формирующихся при высокой щелочности среды в условиях низких (положительных и отрицательных) значений окислительно-восстановительного потенциала. Но этот тип является достаточно редким и формируется только в районах свалок, содержащих различные соединения азота. Так, содержание NH_4^+ в водах свалок г. Уфы достигает 1160 мг/л при Cl- HCO_3 - NH_4 составе воды [Зайнуллин и др., 1997]. При окислении этих подземных вод формируются натриевые воды с чрезвычайно высокими концентрациями ($n \cdot 100$ мг/л) нитратов. Изменение концентраций компонентов, составляющих основу химического состава вод свалок Германии, где эти воды прекрасно изучены, показано в

Таблица 15.17

Содержание химических компонентов в грунтовых водах старых свалок
Германии, по [Milde, 1990]

Компоненты химического состава	Единица измерения	Число анализов	Среднее	Максимальная концентрация
Ca		318	177	785
Mg		321	39	436
Na		338	140	3600
K		217	34	350
NH ₄		276	14	945
Fe	мг/л	335	10	240
Mn		329	1,6	33
HCO ₃		195	527	2458
Cl		360	218	6020
SO ₄		352	218	8560
NO ₃		347	59	11500
Al		168	947	59571
Pb		334	7,6	450
Cd		335	40	13000
Cr		279	40	5123
Cu		275	27	577
Ni		249	116	23168
Hg		232	0,1	3,4
Sr	мкг/л	205	604	5580
Zn		328	921	168120
As		253	61	4000
Be		112	0,2	14
B		250	949	31200
F		97	0,3	1,7
PO ₄	мг/л	207	2,3	115
NO ₂		285	0,8	79

табл. 15.17. Обратим внимание на чрезвычайно высокие концентрации в этих водах NO₃, NH₄, SO₄, Cl, HCO₃, Na.

Химические элементы вод свалок. Эти химические элементы имеют гораздо большее экологическое значение, поскольку их концентрации в таких водах могут значительно превышать установленные ПДК (табл. 15.17). Низкие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала грунтовых вод в районах свалок определяют возможность накопления в них высоких концентраций самых разнообразных химических элементов, особенно низкоокисленных, образующих хорошо растворимые соединения с основными анионами подземных вод. Комплекс химических элементов, типоморфных для подземных вод свалок, на мировом и европейском уровне в настоящее время достаточно хорошо изучен. Известны типоморфные химические элементы вод свалок – Fe, Mn, Al, B, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, Cr, As, Se, Sr, Be. В табл. 15.17 обратим внимание на ураганные концентрации в водах свалок таких элементов, как Al, Zn, Cd, Cr, Ni, B. Подчеркнем, что среди химических компонентов вод свалок выделя-

ются два геохимических типа элементов: первый тип элементов – типоморфный для вод всех свалок – Fe, Mn, B, Cr, Zn; второй геохимический тип элементов определяется той промышленностью, которая развита в данном регионе. В этом отношении весьма показательны состав и концентрации химических элементов подземных вод свалок Урала. Наиболее изучены в настоящее время подземные воды в районах свалок Башкортостана и особенно г. Уфы [Зайнуллин и др., 1997]. В таблице 15.18 приведены максимальные концентрации химических элементов, обнаруженных Р.Ф. Абдрахмановым (1996, 1997) в подземных грунтовых водах свалок ТБО г. Уфы.

Сравнение приведенных материалов с общестатистическими материалами по распространению и концентрациям химических элементов, обнаруживаемых в водах свалок на территории Восточно-Европейской платформы, показывает, что подземные воды свалок Урала характеризуются гораздо большими концентрациями Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cr и меньшими содержаниями B, Mo, Al. Это свидетельствует, что грунтовые воды свалок фиксируют промышленный уровень региона, где они формируются. Урал в этом отношении значительно превосходит другие регионы России – в районах его свалок, видимо, следует ожидать еще большие концентрации различных химических элементов в грунтовых водах. Отметим чрезвычайно важное качество химических элементов, присутствующих в грунтовых водах свалок Урала. Поскольку эти свалки содержат значительную массу органических веществ, геохимические трансформации которых производят комплекс алкилирующих органических веществ, особенно таких как CH_3 , в их водах происходит метилирование химических элементов. Известно, что метилированию подвергаются такие элементы, как Hg (образуются CH_3Hg^+), Cd (CH_3Cd^+), Pb (CH_3Pb^+), As ($(\text{CH}_3)_3\text{As}$). Эти формы по токсичности значительно превосходят токсичность простых катионов элементов. Например, ПДК метилртути на порядок меньше ПДК простой формы ртути. Установлено [Волков, 2000], что кадмий имеет еще большую способность формировать метилированные формы, чем ртуть, и способен вытеснить ее из метилртути. Кадмий – один из наиболее распространенных химических элементов свалок, поэтому токсичность грунтовых вод свалок достаточно велика. Стабильность метилкадмия велика и при наличии соответствующих условий – постоянного притока органических веществ как донора алкильных радикалов и ионов Cd^{2+} – обеспечивает непрерывность реакций метилирования кадмия.

Токсичные органические вещества. Среди них наиболее значимы фенолы, пестициды, бенз(а)пирен, диоксины и хлорзамещенные углеводороды (табл. 15.18). Эти вещества присутствуют в грунтовых водах районов свалок.

Фенолы могут присутствовать в водах в чрезвычайно значительных концентрациях, достигающих $n \cdot 100 - n \cdot 1000$ мг/л (при ПДК 0,001 мг/л). Помимо общей токсичности фенолы могут хлорироваться, это еще больше увеличивает их токсичность. Кроме того, фенолы способны активно поглощать кислород из подземных вод ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 7\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$), снижать окислительно-восстановительный потенциал подземных вод, что способствует увеличению геохимической стабильности и концентрации многих химических элементов, в том числе и в метилированных формах. Фенолы могут глубоко проникать в подземные воды. Так, в одной из скважин г. Уфы, присутствие фенолов в концентрациях до 9 мг/л обнаружено на глубине 59–75 м [Абдрахманов, 1996].

Пестициды по-прежнему являются типоморфными компонентами грунтовых вод промышленных и сельскохозяйственных регионов. В частности, в райо-

Таблица 15.18

Максимальные концентрации химических элементов, диоксинов и пестицидов, сформировавшиеся в подземных водах г. Уфы под влиянием твердых и жидких отходов [Абдрахманов, 1996, 1977]

Элемент	Концентрация, мг/л	Соединение	Концентрация
Fe	2540	Фенолы, мг/л	2575
Mn	31,6	Диоксины, нг/л	
Cu	27,9	ТХДД (суммарно)	1,0–18,57
Zn	63,6	2,3,7,8 ТХДД	0,25–1,45
Pb	9,4	ТХДФ (суммарно)	1,05–6,72
Co	1,450	2,3,7,8 ТХДФ	0,25–0,9
Cr	15,3	Пестициды	
Cd	1,29	2,4 Д	425
Hg	0,002	2,6 Д	100
Al	~1,0	2,4–6 Т	230
		Бенз(а)пирен, нг/л	2,7–42,6

не химических предприятий г. Уфы (АО "Химпром") пестициды установлены до глубины 20 м в достаточно значительных концентрациях (табл. 15.18).

Бенз(а)пирен в последние годы приобретает свойства типоморфности в грунтовых водах свалок. В грунтовых водах г. Уфы его концентрация достигает 2,7–42,6 мг/л, хотя его присутствие в любых концентрациях в водах экологически опасно.

Диоксины – вещества, чрезвычайно экологически опасные. Они уже являются типоморфными компонентами районов свалок и химических производств (табл. 15.18). По данным Р.Ф. Абдрахманова (1996), их суммарное содержание в водах в районах свалки г. Уфы колеблется от 1,01 до 18,57 нг/л (это составляет 51–929 ПДК), в том числе самых опасных 2, 3, 7, 8 ТХДД (полихлорированных дибензо-п-диоксинов) от 0,25 до 1,45 нг/л. Кроме того, суммарное содержание полихлорированных дибензофуранов (ТХДФ) составляет 1,5–6,72 нг/л. Установлено, что диоксины проникают до глубин 15–20 м. При этом наиболее активно диоксины концентрируются в твердой фазе гидрогеохимических систем в районах свалок. Так, на территории свалки г. Уфы суммарное содержание ТХДФ на глубине 2 м достигает 12330 нг/кг, а наиболее токсичных 2,3,7,8 ТХДД – 2530–7540 нг/кг. Это позволяет ожидать прогрессирующее увеличение концентрации диоксинов в подземных водах.

Хлорированные углеводородные соединения. Существует как международный опыт, так и российский, свидетельствующий, что хлорированные углеводородные соединения являются типоморфными компонентами подземных вод в районах свалок и вообще урбанизированных территорий. В настоящее время известны комплекс типоморфных хлорированных веществ, а также их концентрации (табл. 15.19). По статистическим данным типоморфными являются тетрахлорэтан (средняя концентрация $n \cdot 100$ мкг/л), трихлорэтан ($n \cdot 1000$), дихлорэтан ($n \cdot 10000$), дихлорметан ($n \cdot 10000$), дихлорбензол ($n \cdot 10$) и др.

В заключение этого раздела специально отметим, что одной из важнейших характеристик влияния свалки на геохимико-экологическое состояние среды

Таблица 15.19

Концентрация органических веществ в грунтовых водах свалок Германии
[Milde и др., 1990]

Соединение	Концентрация, мкг/л		
	число определений	средняя	максимальная
Тетрахлорэтан	277	56,1	6504
Трихлорэтан	277	1013	128000
Цис-1,2-дихлорэтан	153	22095	411000
Бензол	127	141	1795
П-/м-ксилол	92	39,9	447
1,1,1-Трихлорэтан	206	16,5	270
Трихлорметан	236	76,2	2800
1,2-дихлорэтан	16	107	210
Винилхлорид	136	1693	12000
Толуол	127	73,2	911
Дихлорметан	114	38067	499000
Тетрахлорметан	201	1,2	23
4-метилфенол	124	42	283
2-метилфенол	124	10	63,9
Хлорбензол	93	52,9	388
1,2-дихлорбензол	90	1,4	6,6
1,4-дихлорбензол	90	31,9	265
Нафталин	124	2,2	12,6
Этилбензол	124	2,2	12,6
О-ксилол	127	13,8	69
2,4,6-трихлорфенол	124	3,2	24,1
3,5-диметилфенол	124	16,2	61
Фенол	124	2,2	5,6
1,1,2-трихлорэтан	140	36	190
1,3-дихлорбензол	90	11,5	74

является время ее существования. Наибольшее влияние на состав подземных вод свалки оказывают после 3–4 лет эксплуатации и в первые 15–20 лет после закрытия [Трушин, 1994]. В соответствии с этим существует стадийность изменения химического состава вод свалок. В первые годы существования свалки ее влияние на химический состав подземных вод выражается только в уменьшении окислительно-восстановительного потенциала подземных вод и возрастании в них концентраций Fe и Mn. В дальнейшем, на средних этапах функционирования свалки (после 3–4 лет) происходит наиболее значительное увеличение концентраций многих химических элементов и органических веществ. Затем, по прошествии десятков лет, происходит затухание влияния свалки на гидрогеохимическую среду.

15.6. Техногенные региональные гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными концентрациями загрязняющих веществ

Такие техногенные гидрогеохимические провинции сформированы соединениями азота (особенно нитратов), алюминия, железа, марганца, бериллия, ртути, кадмия, радиоактивных веществ. Выявлены следующие причины регионального увеличения концентрации нитратов в подземных водах [Крайнов, 1989]. Темпы внесения удобрений в бывш. СССР были достаточно высоки, и во многих регионах количество вносимых удобрений превышало уровень 90–100 кг/га, необходимый для сохранения допустимых концентраций нитратов в грунтовых водах. Это привело к тому, что на территории бывш. СССР уровень концентрации нитратов в подземных водах во многих регионах сильно повысился и достиг $n \cdot 100$ мг/л, а в экстремальных случаях и n г/л (при ПДК в питьевых водах 45 мг/л). Типичные примеры таких регионов – Молдавия, Литва, Латвия, Эстония, Припятское Полесье, Окско-Волжский водораздел, Зауралье и др.

При невысоком уровне внесения удобрений (<90–100 кг/га) формирование таких нитратных техногенных гидрогеохимических провинций сдерживается процессом денитрификации. При большем внесении удобрений естественные процессы денитрификации отстают от темпа техногенного внесения NO_3 , происходит накопление нитратов в грунтовых водах, особенно оно интенсифицируется в южных засушливых регионах, где рост концентрации нитратов в грунтовых водах происходит параллельно увеличению минерализации (рис. 15.12). Формирование нитратных гидрогеохимических провинций – это общее явление, характерное для развитых стран. Так, в США некондиционные по азоту подземные воды распространены на 27% территории, в Германии число эксплуатационных скважин, дающих воду с повышенными концентрациями нитратов, достигает 6,6–9,0%, в Нидерландах и Англии 7,5 и 19% соответственно [Крайнов и др., 1989].

В настоящее время площадь распространения нитратных грунтовых вод увеличивается – данные мониторинга свидетельствуют о возрастающем увеличении концентраций нитратов в грунтовых водах сельскохозяйственных регионов. Обобщение материалов по мониторингу качества грунтовых вод, выполненное во многих развитых странах, показало, что при существующих темпах внесения удобрений скорость увеличения содержания нитратов в таких водах составляет 0,1–6 мг/л в год, т.е. быстро увеличивается токсичность грунтовых вод, что способствует эндемическим заболеваниям среди населения. Экологическая неблагоприятность таких регионов усиливается и в связи с тем, что фронт движения достаточно быстро продвигается в глубокие горизонты и во многих артезианских бассейнах уже достиг напорных вод. Имеются материалы о скорости вертикального движения нитратов в водоносных известняках и песчаниках, она составляет ~1 м/год. Поэтому загрязнение напорных вод продуктивных водоносных горизонтов артезианских бассейнов нитратами – уже широко распространенное явление.

К другим нормируемым элементам, приобретающим региональное экологическое значение в подземных водах под влиянием явлений техногенеза, относятся алюминий, железо, марганец, бериллий, ртуть, кадмий. Все эти элементы увеличивают миграционную способность в кислых подземных водах (рис. 15.11), поэтому любое снижение pH грунтовых вод (от кислых дождей или стоков горнодобывающих предприятий) приводит к накоплению в них всех этих компонентов.

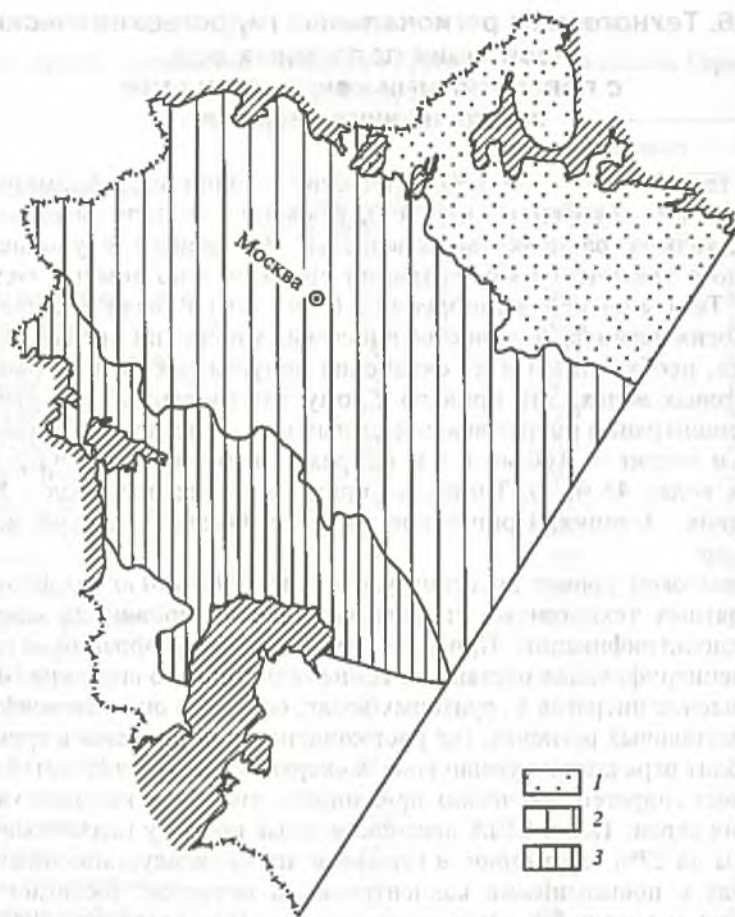


Рис. 15.12. Встречаемость повышенного содержания NO_3 (>45 мг/л) в грунтовых водах европейской части бывш. СССР

Встречаемость (%): 1 – <10 ; 2 – $10-50$; 3 – >50

Увеличению концентраций этих компонентов способствует не только повышение концентрации H^+ в подземных водах, но и образование комплексных соединений элементов с органическими веществами гумусового ряда. Поэтому на северо-западе европейской части России (Архангельская и Мурманская области, Карелия), тяготеющей к промышленным регионам России и Западной Европы, промышленность которых генерирует кислые атмосферные осадки, экологические последствия от кислых дождей особенно велики.

И наконец, существует и проблема формирования техногенных провинций с радиоактивным загрязнением подземных вод. Даже штатная работа АЭС сопровождается повышением радиоактивности среды, которая обусловлена короткоживущими радионуклидами иода, ксенона, криптона, их распад приводит к образованию долгоживущих радиоизотопов, таких как цезий. Увеличиваются также концентрации ^{14}C и трития. Но особенно большой вред нанесла катастрофа на Чернобыльской АЭС. Хотя подземные воды являются наиболее защищенным компонентом среды, все же существует региональное

увеличение их радиоактивной загрязненности в ряде центральных областей России.

Специальное изучение содержания значимых радионуклидов [Дубинчук, Поляков, 2000] позволяет сделать вывод о повсеместном поступлении в подземные воды европейской части России техногенных радиоактивных изотопов. Так, по состоянию на август–сентябрь 1992 г. суммарная концентрация радиоактивного цезия, включающая ионную и псевдоколлоидную формы, составила в грунтовых водах областей (мБк/л): Московской 3,7–14,8; Тульской 7,4–173,9; Калужской 7,4–122,1; Брянской 7,4–259,0; в пластовых водах, эксплуатируемых централизованными водозаборами в областях (мБк/л): Московской 3,7–7,4; Тульской 3,7–22,2; Калужской 3,7–14,8; Брянской 7,4–136,9.

15.7. Буферность загрязненных подземных вод и их способность к самоочищению

Химический состав подземных вод не всегда ухудшается под влиянием загрязняющих веществ. Существуют условия, когда подземные воды геохимически противостоят загрязняющим веществам и осаждают их в твердую фазу. Классический пример – способность околонефтяных и особенно щелочных подземных вод осажждать элементы-гидролизаты с минимальными произведениями растворимости гидроксидов, такие как Be , Fe(III) , Al . В результате процессов гидролиза этих элементов подземные воды даже на участках загрязнения могут сохранять оптимальный химический состав. В связи с этим правомерно говорить о буферности химического состава по отношению к загрязняющим веществам.

Существует гомогенная и гетерогенная буферность гидрогеохимических систем. Важнейшее значение имеет гомогенная буферность, определяемая нейтрализацией загрязнений веществом самих подземных вод.

Распределение большей части химических элементов, а также значительной части органических веществ в подземных водах определяется их кислотнo-щелочным и окислительно-восстановительным состояниями. Эти суммарные геохимические показатели подземных вод лимитируют и определяют вероятность большей части химических реакций в подземных водах, а также управляют ими. Поэтому буферность подземных вод определяется их способностью сохранять такие оптимальные Eh–pH состояния, которые препятствуют накоплению нормируемых компонентов. В связи с этим буферность подземных вод определяется емкостью Eh–pH систем подземных вод. Система является забуференной, если в ней присутствуют такие Eh- и pH-задающие вещества, которые способны противостоят внешним воздействиям, вызываемым загрязняющими веществами, и сохранять общую Eh–pH устойчивость системы.

Из всех видов pH-буферности подземных вод главное значение имеет карбонатная щелочная буферность, определяемая реакцией $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, соотношением $a_{\text{H}^+} = a_{\text{CO}_2} / K \cdot a_{\text{HCO}_3^-}$, или $\text{pH} = \text{lg}K + \text{lg}a_{\text{HCO}_3^-} - \text{lg}a_{\text{CO}_2}$ (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 переменнo-валентных 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 буферная способность подземных вод, поскольку в этих условиях уже небольшое содержание загрязняющих веществ

способно изменить Eh-pH состояние 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.

Известно, что буферность подземных вод различна по отношению к загрязняющим веществам. 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 по отношению к изменению pH, являются воды с высоким содержанием HCO_3^- . Такие воды всегда активно противостоят кислым дождям и стокам, поскольку высокая концентрация HCO_3^- нейтрализует 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^{4+} и др.

В отношении 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) многими техногенными органическими веществами весьма велико. Это означает, что поступление неокисленных органических веществ в подземные воды должно быстро снижать их Eh, что и происходит в реальных гидрогеохимических ситуациях. Eh подземных вод, в которые поступают органические вещества, быстро снижается до 100–150 мВ и ниже.

Органические вещества в подземных водах находятся на различных стадиях окисления и приближения к равновесному состоянию. При постоянном поступлении неокисленных органических веществ в подземные воды релаксация гидрогеохимических систем к равновесному состоянию оказывается невозможной, поскольку той концентрации кислорода, которая содержится в подземных водах, будет недостаточно для окисления органических веществ. Поэтому в таких случаях в подземных водах не проявляется буферность, они не самоочищаются и, следовательно, их качество прогрессивно ухудшается.

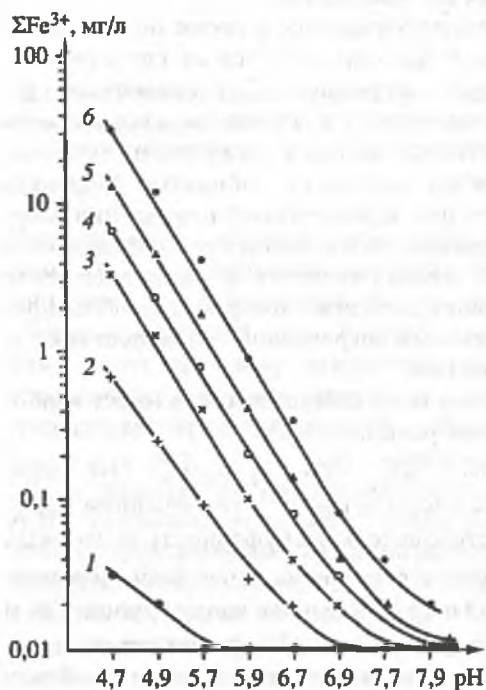


Рис. 15.13. Изменение концентрации Fe^{3+} в равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{тв}}$ в растворах, содержащих различные концентрации фульвокислот (ФК), в зависимости от pH (расчет по программе MIF-1 при 25 °C)

Концентрация ФК в растворе (мг/л): 1 – нет; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 50

В соответствии с рассмотренными теоретическими представлениями о емкости буферных систем можно определить те количества загрязняющих веществ, которые может связать подземная вода без ущерба для своего качества. Так, можно рассчитать концентрацию HCO_3^- в подземных водах, которая может 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. 15.13).

Под допустимой нагрузкой или экологической емкостью подземных вод понимаются такие концентрации загрязняющих веществ, которые подземные воды могут принять и переработать без ущерба для своего качества.

Как допустимые нагрузки, так и риск ухудшения качества подземных вод могут быть количественно оценены с помощью методов моделирования геохимических процессов, основанных на принципах равновесной химической термодинамики. Эти методы подробно рассмотрены в следующей главе.

В настоящее время рассчитываются допустимые нагрузки для большинства химических элементов, мигрирующих в неорганических и органических формах. Определение допустимых нагрузок, вызываемых органическими загрязнениями, осложнено отсутствием термодинамических характеристик многих индивидуальных техногенных органических веществ. Эта проблема рассматривается пока только на качественном уровне.

15.8. Общие тенденции современного необратимого изменения качества подземных вод в техногенных системах

Необходимо констатировать, что естественная эколого-гидрогеохимическая структура во многих промышленных регионах необратимо нарушена. Она уже не восстанавливается, поскольку буферность химического состава подземных вод исчерпана, и она не сможет восстановиться в течение многих лет, так как сохраняются рассмотренные техногенные источники загрязнения, а полноценная работа по их нейтрализации и утилизации отсутствует. Так, в пределах Свердловской области за последние 6 лет из 8,5 млрд т техногенных отходов переработано и утилизировано только 20 млн т (т.е. меньше одного процента); в Башкортостане из 934 239 тыс. т токсичных отходов использовано только 313, 59 тыс. т, и общая масса отходов к концу 1996 г. составила 98 881,3 тыс. т [Зайнуллин и др., 1997]. Таким образом, общая отрицательная необратимость эколого-гидрогеохимического состояния среды в этих регионах будет прогрессивно увеличиваться. Таково и общее состояние среды во многих промышленных регионах России. Рассмотрим главные тенденции необратимого изменения гидрогеохимического состояния среды.

1. Формирование в подземных водах новых более токсичных форм химических элементов. Так, происходит активное метилирование Cd, Hg, Pb, As. Анализ многочисленных источников экологической информации показывает, что к суперэкоотоксикантам, разрушающим иммунную систему и действующим на генофонд популяций, принадлежат те из них, которые не встречаются в естественных геосистемах, а искусственно синтезированы техногенезом [Волков, 2000].

Соединения азота в верхних водоносных горизонтах трансформируются в более токсичные низкоокисленные и восстановленные формы NO_2^- и NH_4^+ . Последний, например, уже широко распространен в водах самых верхних водонос-

ных горизонтах. Одна из основных причин образования таких новых токсичных форм – снижение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод верхних водоносных горизонтов. Оптимальные для водоснабжения кислородсодержащие подземные воды имеют окислительно-восстановительный потенциал $-350-500$ мВ. Такие значения Eh подземных вод определяют невозможность увеличения в них концентраций железа, марганца, аммония, фосфора, а также многих токсичных соединений тяжелых металлов с неокисленными органическими веществами (метилированные ртуть, свинец, мышьяк и др.).

В настоящее время деятельность человека приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала подземных вод в верхних водоносных горизонтах. Основная причина снижения Eh подземных вод, как следует из ранее изложенного, – поступление в них с промышленными, сельскохозяйственными и коммунально-бытовыми стоками неокисленных органических веществ. Грунтовые воды с низкими значениями Eh уже широко распространены в верхних водоносных горизонтах, Eh этих вод уменьшается от нормальных для верхних горизонтов $400-500$ мВ до 250 мВ и ниже.

2. Трансформация органических веществ в наиболее токсичные формы. Геохимическая эволюция загрязняющих органических веществ в подземных водах происходит от менее токсичных макрокonzентраций загрязняющих веществ к более токсичным микроkonzентрациям – производным этих веществ. Важнейшее следствие – хлорирование углеводородных веществ с образованием таких соединений, как трихлорэтан, дихлорэтан, дихлорметан, дихлорбензол, хлорфенолы и пр. Подобная трансформация первичных органических веществ реализуется не только в районах нефтегазовых производств, они особенно характерны и для вод в районах свалок, где имеются все необходимые составляющие для синтеза этих токсичных веществ, они токсичны в гораздо меньших концентрациях и их ПДК минимальны.

Конечный результат такого превращения органических веществ – диоксины, это чрезвычайно токсичные кислородные соединения хлор- и бромзамещаемых ароматических углеводородов (особенно фенола и бензола). Образование диоксинов – процесс, сопровождающий многие химические производства и преобразование органических веществ в присутствии кислорода. Везде, где хлорируются фенолы, образуются диоксины. Распространение диоксинов в грунтовых водах – явление, характерное для некоторых промышленных районов России (Уфа, Чапаевск, Дзержинск). При этом обнаруженные концентрации на несколько порядков могут превышать ПДК (20 пкг/л или $20 \cdot 10^{-12}$ г/л). В геохимико-экологическом отношении диоксины (помимо высокой токсичности) имеют два отрицательных качества: во-первых, это уже окисленные соединения и они не участвуют в геохимических реакциях с веществом подземных вод; во-вторых, диоксины способны мигрировать в подземных водах, не распадаясь длительное время. Известно, что период полураспада диоксинов, например, в почвах составляет $10-12$ лет [Федоров, 1993]. В условиях заполненной сорбционной емкости мелкодисперсных пород в верхних водоносных горизонтах диоксины ведут себя как консервативные вещества, а их миграция не сдерживается геохимическими барьерами.

3. Трансформация монокомпонентных загрязнений подземных вод в многокомпонентные, более токсичные. На первых стадиях загрязнения в подземных водах преобладают и сохраняются ведущие компоненты стоков (фосфор, хлор, окисленные соединения азота, простые катионные формы химических элементов). Со временем сточные воды в результате геохимических процессов отщепляют и формируют все более токсичные вещества. Геохимическая эволюция

загрязняющих веществ происходит таким образом, что круг формируемых ими наиболее токсичных веществ непрерывно увеличивается. Так, в районах сельскохозяйственных производств присутствует весь спектр токсичных соединений азота, в районах химических производств – хлорзамещенных углеводов и т.д. Характерный пример – геохимическая эволюция подземных вод в районах свалок. Эта эволюция, начинающаяся со снижения окислительно-восстановительного потенциала, впоследствии (через 3–4 года) заменяется на обширный спектр геохимических процессов, которые формируют комплекс химических элементов и органических веществ, обнаруживаемых в водах свалок в весьма значительных концентрациях. Необратимая трансформация исходных загрязняющих веществ в новые токсичные вещества также весьма активна в районах химико-фармацевтических производств. Например, в грунтовых водах в районе завода “Акрихин” обнаруживается более 50 веществ в концентрациях, превышающих нормативные.

Все эти геохимические процессы, формирующие новые токсичные вещества, термодинамически необратимы, среда уже не может вернуться в исходное состояние. Поэтому устранить отрицательные экологические последствия таких геохимических трансформаций можно только специальными химико-технологическими методами.

Мы рассмотрели общие тенденции необратимого изменения качества подземных вод, но имеются и региональные особенности. Так, в горнорудных регионах центр экологической тяжести смещается с самих месторождений на сформированные вокруг них поля отвалов и отходов. Эти отвалы и отходы, находясь выше местного базиса эрозии, являются поставщиками разнообразных нормируемых элементов и веществ в грунтовые воды. Среди этих элементов ведущее экологическое значение принадлежит не столько основным элементам месторождений, сколько сопутствующим им микроэлементам, таким как Cd, Hg, Be, As, Se и др. Будучи более токсичными, эти микроэлементы формируют вокруг промышленных районов зоны чрезвычайной экологической опасности. Это осложняется тем, что долгое время деятельность многих горнодобывающих и промышленных комплексов России была нацелена на извлечение основных компонентов, а сопровождающие их редкие элементы шли в хвосты, различные отходы и отвалы. Поэтому сейчас такие отвалы представляют собой крупные месторождения многих неизвлеченных химических элементов, которые токсичны и имеют минимальные значения ПДК в питьевой воде.

В гидрогеохимической Eh–pH среде, которую создают отвалы, все перечисленные элементы являются прекрасными мигрантами и геохимически стабильны, поэтому они могут создавать в подземных водах такие концентрации, которые значительно превышают ПДК.

Научный смысл этой главы заключается не только в показе сложного, порой необратимого эколого-гидрогеохимического состояния, в которое вошли многие промышленные регионы России, но и в том, что знание геохимических процессов, формирующих такое состояние, должно способствовать управлению качеством подземных вод и сохранению их оптимального химического состава.

Глава 16

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОГНОЗОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МОДЕЛИ, ИХ ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

16.1. Общие положения

Гидрогеохимический прогноз в гидрогеологии – это вероятностное предсказание изменений химического состава подземных вод, происходящих во времени и пространстве под влиянием естественных и искусственных факторов [Крайнов, Швец, 1992]. 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 первоочередных задач современной гидрогеохимии и 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. 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 с помощью методов физико-химической гидродинамики и кинетики. Пути и методы гидрогеохимического прогнозирования зависят от конкретных задач прогноза, стадии гидрогеологических работ, гидрогеологических и гидрогеохимических ситуаций, возможности приложения к ним расчетных средств, степени обеспеченности таких расчетных средств необходимой информацией о происходящих процессах и т.д.

Все методы прогнозирования делятся на интуитивные и формализованные. К числу *интуитивных* 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. Методы экспертных оценок используются при анализе объектов, развитие которых не поддается формализации на основе методов точных наук, т.е. таких объектов, для которых пока невозможно разработать адекватную модель.

К *формализованным методам* относят: а) *методы экстраполяции и интерполяции*, основанные на статистическом изучении гидрогеохимических явлений, а также *методы моделирования*, основанные на построении и изучении вспомогательных, созданных нами искусственных систем, называемых *моделями*. В геохимии подземных вод используют все эти методы, но наиболее эффективны методы моделирования гидрогеохимических явлений, поскольку физические и химические процессы, составляющие основу этих явлений, уже относительно хорошо изучены и сами явления можно формализовать и выразить с помощью различных физических и химических моделей, математически реализуемых с помощью компьютерных технологий.

16.1.1. Общие понятия о моделировании и моделях в гидрогеохимии

Моделирование – 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 каждую модель можно использовать при количественном моделировании гидрогеохимических явлений и их прогнозировании. В гидрогеохимии существуют различные виды моделей. К первому типу 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 их основе получить нельзя.

Второй тип моделей – *генетические*, которые позволяют рассчитывать и прогнозировать гидрогеохимические явления. Такие модели выражаются различными количественными зависимостями и формулами. В основе этих моделей лежат принципы точных фундаментальных наук (физики, химии, математики), например модель комплексообразования элементов в подземных водах, основанная на принципах химической термодинамики; модель конвективного и молекулярно-диффузионного переноса веществ и др. Количественные модели включают возможность предвидеть такие явления, которые мы еще не наблюдали, но при определенных граничных геохимических, термобарических или гидродинамических условиях можем наблюдать. Используя такие модели и варьируя граничные условия, 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 в сложных ситуациях замещать по определенным критериям сам объект, а реакции модели на внешние возмущения должны быть подобны реальным природным реакциям, т.е. модель должна обладать свойством адаптивности.

Отметим, что модель следует рассматривать только как средство для решения определенных конкретных задач, т.е. не может быть модели вообще, в безотносительном понимании. Более того, даже при наличии универсальных моделей и математических компьютерных программ для их реализации при решении определенных гидрогеохимических задач обычно эти универсальные модели и программы модифицируются специально для конкретных задач с учетом геологических, гидрогеологических и геохимических свойств природного объекта.

Важнейшая проблема – оптимальное число факторов, учитываемых в модели, обеспечивающее ее максимальную адекватность реальности. Малое число учитываемых факторов делает модель несовершенной, а слишком большое усложняет модель и увеличивает ее погрешность, так как суммируются пог-

решности каждого фактора. Поэтому в тех случаях, когда необходимо моделировать процессы в сложных гидрогеохимических системах, используют прием их расчленения на более простые подсистемы, ограниченные каким-либо процессом или совокупностью однотипных по геохимической направленности процессов.

При моделировании гидрогеохимических явлений и процессов важно знать, что компьютерные технологии – это средство не только для счета на новом качественном уровне, но и для решения самых разнообразных задач, особенно связанных с *вычислительными экспериментами*. 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, если правильно выбрать модель и определить граничные условия, часто оказывается эффективнее, чем прямой эксперимент, поскольку существует возможность рассчитывать геохимические эффекты любых процессов при любых граничных условиях и параметрах их протекания.

Другие важные возможности компьютерных технологий связаны с решением так называемых *обратных задач*. В моделировании обычно используют такое понятие, как обратная связь – воздействие выходных величин какой-то определенной системы на входные величины этой системы. Типичный пример решения обратной задачи в гидрогеохимии – установление условий и параметров формирования химического состава подземных вод по его конечному естественному или заданному состоянию, что позволяет решать задачи по управлению качеством подземных вод, т.е. давать рекомендации, как надо изменить химический состав подземных вод и условия его формирования, чтобы концентрация нормируемого элемента не превышала ПДК.

16.1.2. 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* (моделях 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. Распределение компонентов химического состава подземных вод при использовании таких моделей обычно прогнозируется в предположении совместного и одновременного движения растворителя и растворенного вещества на основе механических параметров переноса. При использовании таких транспортных моделей фронт растворенного вещества должен возрасти 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, поэтому делаются различные субъективные предположения. Самое распространенное и, вероятно, неудачное из них – предположение о том, что рас-

творенное вещество ведет себя консервативно и не взаимодействует с твердой фазой пород и веществом самой гомогенной фазы.

Менее грубые предположения состоят в том, что поведение растворенного вещества подчиняется линейной адсорбционной изотерме. Иначе говоря, предполагается равновесное распределение между растворенным веществом в подвижной и твердой фазах, причем пропорциональное концентрации растворенного вещества в растворе. Даже в этом случае взаимодействие в системе вода-порода учитывается в понятиях лишь 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. Любое перемещение водных масс (в том числе связанное с загрязнениями, перетеканиями и др.) не только сопровождается привнесом новых растворенных веществ, но и приводит к нарушению естественных физико-химических равновесий в системе вода-порода, к созданию новых физико-химических условий миграции элементов. Особо важное значение при этом имеет изменение 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 соответственному изменению концентраций химических элементов.

2. Гетерохронность фильтрационных и геохимических процессов. Так как фильтрация – относительно быстрый процесс, а геохимические процессы (особенно гетерогенные) могут быть гораздо медленнее, то эффект действия последнего может проявиться значительно позже, чем последствия конвекции.

3. С прогнозных позиций в гидрогеохимии различают два типа веществ. Во-первых, *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, некоторые органические вещества, NO_3^- при высоких значениях Eh. Фронт движения этих веществ в подземных водах согласуется с фронтом движения самого растворителя, 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, *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, неконсервативна. Их концентрации и распределение в водах обусловлены взаимодействиями с самим веществом подземных вод и с вмещающими породами, а для элементов с переменной валентностью взаимодействия осложняются еще окислительно-восстановительными реакциями. В случае таких взаимодействий движение растворенных веществ не соответствует фронту движения растворителя – он преломляется и искажается. Применение к таким веществам транспортных моделей, не учитывающих геохимические взаимодействия, не соответствует реальности и обычно завершается недостоверным прогнозом.

Принципиальные различия в поведении консервативных и неконсервативных веществ по потоку подземных вод отмечены на рис. 16.1.

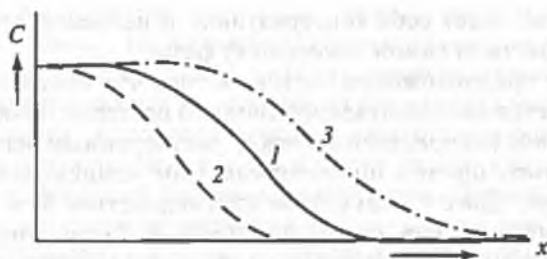


Рис. 16.1. Концептуальная схема изменения концентраций различных веществ по потоку подземных вод (при одинаковой величине источника вещества)

1 – консервативные вещества; 2 – неконсервативные вещества (катионная форма миграции) без учета явлений комплексообразования; 3 – неконсервативные вещества с учетом комплексообразования и взаимодействий с вмещающими породами

Консервативность (или неконсервативность) химических веществ не всегда абсолютна, она проявляется в зависимости от 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 околонейтральной среде до > 250 мВ, то это уже будет неконсервативный компонент, подвергающийся окислению до Fe^{3+} и гидролизу с образованием твердой фазы $Fe(OH)_3$;

NH_3 при высоких значениях Eh (> 250 мВ в околонейтральной среде) проявляет свойство консервативности, но если Eh уменьшится, то NO_3^- трансформируется в NO_3^+ , активно участвующий в сорбционных и ионообменных процессах;

WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} другие анниогенные 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 в ней вещество тем точнее 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 прошлого века 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.

Это означает, что прогнозные модели должны содержать геохимические сведения, соответствующие значимости геохимических процессов в формировании состава подземных вод.

В принципе, в гидрогеологии мы имеем дело с градиентными полями. Это означает, что физические и химические процессы, отвечающие за формирование химического состава подземных вод, в макровыражении являются неравновесными

и необратимыми, так как протекают в крупных открытых системах, обменивающимися веществом и энергией с окружающей средой. Для таких неравновесных макросистем с необратимыми процессами наиболее корректный путь моделирования и прогнозирования гидрогеохимических явлений – использование методов физико-химической гидродинамики и кинетики, учитывающих всю совокупность транспортных и геохимических явлений массопереноса в этих системах. Но в то же время общая неравновесность гидрогеохимических макросистем не означает полное отсутствие химических равновесных состояний в их отдельных частях.

В разделе 2.3 было показано, что равновесные состояния в результате стадийных превращений веществ широко распространены, особенно они характерны для гомогенных систем, например, карбонатных, сульфатных и т.д. Эти гомогенные системы релаксируют к равновесному состоянию очень быстро. Но равновесное состояние возникает и в гетерогенных системах, как в простых ($\text{CaCO}_3(\text{тв})$ –подземная вода, $\text{CaF}_2(\text{тв})$ –подземная вода, рис. 11.12, 11.18), так и в более сложных, включающих несколько компонентов твердой фазы ($\text{CaCO}_3(\text{тв})$ –подземная вода– $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{тв})$; $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ –подземная вода– $\text{CaF}_2(\text{тв})$ и т.д.). Мы также показали, что подобные равновесные состояния могут возникать и в частных системах, образуемых подземными водами с различными твердыми фазами силикатов (см. рис. 6.4).

16.1.3. 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. Основу моделирования гидрогеохимических явлений и процессов составляют гидрогеологические и геохимические представления и знания об объекте моделирования, точность построения моделей в гидрогеохимии и степень их соответствия реальности зависит от уровня этих знаний. Поэтому существует определенная последовательность в построении этих моделей [Методы ..., 1988].

Прежде всего необходимо построить качественную *геологическую (гидрогеологическую, гидрогеохимическую) модель* процесса или явления, которая должна аккумулировать теоретические представления о них, конкретные природные и экспериментальные данные. Геологическая модель может описывать как процесс в целом, так и его отдельные явления. Однако построить количественную основу геохимических процессов и решить проблемы гидрогеохимической практики чисто индивидуальным путем, т.е. по результатам только геологических наблюдений 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 не учитывающих) 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 методы и алгоритмы ее решения.

Таким образом, по времени построения геологическая модель должна всегда предшествовать физико-химической и быть ее основой. Недопустимо, когда физико-химическая модель обгоняет по времени реализации геологическую, когда геологию подстраивают под такую физико-химическую модель. 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 систему обратной связи. Главный критерий пригодности различных моделей в гидрогеохимии – гидрогеологическая и гидрогеохимическая практика. Непрерывной и составной частью любого моделирования в гидрогеохимии должно быть постоянное сопоставление его результатов с реальным распределением 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 состоит из нескольких 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 реальному распределению элементов в подземных водах; 5) совершенствование модели на основе системы обратной связи; 6) применение модели к конкретному объекту прогнозирования и выдача прогноза.

16.2. Типизация и характеристика моделируемых геохимических процессов, определяющие выбор прогнозных моделей

16.2.1. Типизация геохимических процессов для выбора прогнозных моделей

Разработано несколько принципов такой типизации. Наиболее эффективным из них оказался принцип типизации геохимических процессов, предложенный И. Рабин (1983) и развитый в работах В. Кинзельбаха (1992) и наших (1994). Он основан на соотношении фазовости гидрогеохимической системы и скорости протекающих в ней геохимических реакций; в прямом и обратном направлениях эти скорости существенно различны (раздел 2.1).

В упрощенном виде эта типизация выглядит следующим образом:

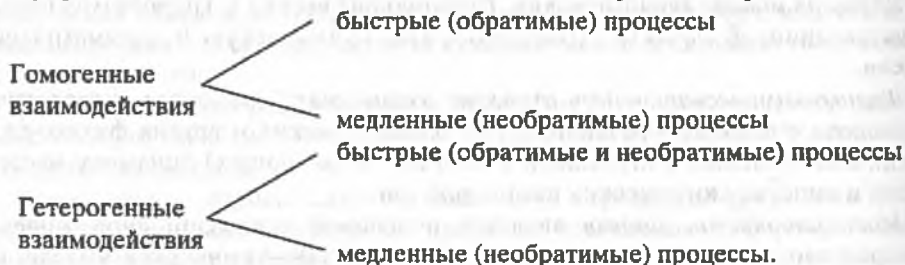


Рис. 16.2. Принципиальная схема изменения концентраций веществ при быстрых и медленных реакциях (по отношению к уровню равновесных концентраций) и времени формирования гидрогеохимической системы t

a – неорганические вещества с быстрыми гомогенными реакциями (Ca^{2+} , HCO_3^- , F^- и др.);
 b – органические вещества с медленными реакциями трансформаций (углеводороды и пр.)

В данном случае под скоростью подразумевается не абсолютная скорость процесса, а его относительная быстрота, отнесенная к времени формирования самой гомо- или гетерогенной гидрогеохимической системы¹.

Следовательно, при прогнозных решениях прежде всего необходимо получить ответы на такие вопросы: способна ли моделируемая гидрогеохимическая система достичь химически равновесного состояния в течение времени ее формирования, отведенного для ее использования в прогнозных целях, или это время будет больше. Таким образом, нужно определиться, о какой системе идет речь – равновесной гидрогеохимической – или более сложной неравновесной (необратимой, метастабильной, стационарной и т.д.). Принцип выбора оптимальной прогнозной модели следующий: если время приближения и релаксации гидрогеохимической системы к равновесному состоянию меньше или соизмеримо со временем ее формирования или использования, то оптимальны и адекватны геохимической реальности равновесные прогнозные термодинамические равновесные модели и реализующие их программные средства. Классические примеры таких гидрогеохимических систем – гомогенные системы неорганических веществ, например карбонатная и др. (рис. 16.2.). К равновесным также относятся многие гомогенные и даже гетерогенные гидротермальные системы, поскольку и высокая температура формирования и длительность времени их формирования способствуют достижению равновесных состояний.

Если же время вхождения системы в равновесное состояние больше времени формирования, функционирования и прогнозного использования самой гидроге-



¹ Под временем формирования гидрогеохимической системы исходя из прогнозных задач понимается время функционирования системы (от поступления воды в водоносный горизонт до состояния, регламентируемого временем экстраполярных прогнозных решений). Для загрязненных подземных вод – это период, начинающийся от времени поступления загрязняющих веществ в подземные воды и заканчивающийся временем, на которое делают прогнозы. Эти понятия ассоциируются с возрастом подземных вод, участвующих в формировании свойств данной гидрогеохимической системы. Поэтому при определении времени формирования гидрогеохимической системы могут быть использованы известные методы датирования подземных вод.

охимической системы, то методы равновесной динамики не могут соответствовать гидрогеохимической реальности (с помощью таких методов можно определить только предельное (конечное) состояние гидрогеохимической системы, но нельзя рассчитать реальные концентрации веществ, устанавливающиеся в системе по мере ее вхождения в равновесное состояние). В таких ситуациях необходимо использовать модели, основанные на принципах кинетики геохимических реакций или синтезирующие кинетику реакций с переносом веществ. Характерный пример таких систем – системы загрязненных подземных вод, содержащие углеводородные вещества с чрезвычайно длительным временем их трансформации в конечные химически равновесные состояния (рис. 16.2.). Иными словами, при термодинамическом (равновесном) моделировании на каждом участке времени баланс масс инертных компонентов и потенциалы вполне подвижных компонентов не должны изменяться быстрее, чем гидрогеохимическая система приблизится к условно равновесному состоянию.

16.2.2. Оптимальные пути прогнозирования геохимических процессов в гомогенных гидрогеохимических системах

В таких системах максимальной скоростью характеризуются реакции между неорганическими веществами. Среди этих процессов важнейшее значение имеют: гидролиз компонентов при взаимодействии с OH^- и OH^+ ; комплексообразование (ассоциация–диссоциация растворенных в водной фазе частиц); окисление–восстановление миграционных форм переменного-валентных элементов. Этими процессами обусловлены различные эффекты, изменяющие качество подземных вод. Например, гидролиз Be^{2+} в щелочных водах приводит к выведению его из них ($\text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Be}(\text{OH})_2$, поскольку $\text{P}_{\text{Be}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-22}$). Поэтому щелочные воды всегда освобождаются от бериллия, даже в случае их формирования в породах, содержащих бериллиевые минералы. Наоборот, комплексообразование $\text{Fe}^{3+} + \text{FK}^{2-} = \text{Fe}(\text{FK})^+$ предохраняет Fe^{3+} от гидролиза и способствует его сохранению в околонеutralных кислородсодержащих водах. Поэтому качество подземных вод, содержащих фульвокислоты (FK), всегда ухудшается, поскольку они удерживают в таких водах значительные концентрации элементов-комплексообразователей (Fe, Mn, Be, Hg, Cu и др.).

Все гомогенные геохимические процессы трансформации неорганических веществ имеют высокую скорость, а гидрогеохимические системы, в которых они протекают, быстро достигают равновесных состояний (рис. 16.2,а.) Экспериментально установлено, что скорость протекания большинства гомогенных реакций (гидролиз, комплексообразование и др.) неорганических веществ в водной фазе составляет секунды. Например, растворенные формы углекислоты (карбонатные системы) релаксируют к равновесным состояниям практически мгновенно. Скорость процессов ассоциации–диссоциации также чрезвычайно велика. Поэтому в гомогенной водной фазе системы неорганических компонентов находятся практически в равновесном состоянии независимо от того, закомплексованы они исходно или же перекомплексованы при смешении подземных вод с загрязненными сточными водами.

Окислительно-восстановительные реакции, происходящие с участием переменного-валентных элементов (например, окисление Fe(II) или сульфидной серы кислородом воздуха), длятся до завершения несколько дней. Этого времени достаточно, чтобы, с точки зрения решения инженерных прогнозных задач, счи-

тать гидрогеохимические системы равновесными и корректно применять к ним расчетные равновесные методы. Этими методами можно определить не только предельные концентрации химических компонентов в складывающихся или задаваемых Eh-pH ситуациях, но и рассчитать количественные соотношения между миграционными формами этих элементов, что важно для оценки способности подземных вод к самоочищению, разработки технологических приемов получения оптимального химического состава подземных питьевых вод, а также для управления их качеством.

В рассмотренных гомогенных гидрогеохимических системах время релаксации (приближения) к равновесным состояниям обычно меньше, чем время существования и использования самой системы, или соизмеримо с ним. Этого времени всегда достаточно, чтобы система стала равновесной или приблизилась к равновесному состоянию. Это означает, что результаты геохимических процессов в гомогенных системах, содержащих неорганические вещества, можно эффективно рассчитывать и количественно прогнозировать на основе методов равновесной химической термодинамики путем использования хорошо разработанного в химии и физической химии расчетного аппарата (см. главу 2).

Совершенно иная ситуация складывается в гомогенных гидрогеохимических системах, содержащих ОВ, особенно углеводороды. Геохимические трансформации этих веществ в подземных водах являются медленными и необратимыми. Наиболее значимыми для качества подземных вод процессами надо считать окисление сложных углеводородов в более простые вещества и трансформацию монокомпонентных загрязнителей в многокомпонентные совокупности микроконцентраций новых ОВ.

Опыт изучения загрязненных подземных вод показал, что существуют группы органических веществ, которые наиболее часто фиксируются в подземных водах [Мелькановицкая, 1988; Practical Handbook ..., 1991 и др.]. К ним относятся предельные и непредельные углеводороды, а также их хлорпроизводные (дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, дихлорэтан, трихлорэтан, трихлорэтилен и др.); ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, фенол и др.) и их хлорпроизводные (хлорбензол, дихлорбензол, трихлорбензол и др.). При этом чаще и в больших концентрациях в подземных водах обнаруживаются производные таких углеводородов, которые требуют наиболее жестких (в отношении концентрации окислителя) условий окисления. Для полного окисления таких веществ необходимы очень сильные окислители (например, хлорная кислота) или очень активные биохимические процессы при высокой концентрации реакционноспособного кислорода. Так, для окисления 1 мг предельного нефтяного углеводорода необходимо 3–4 мг O_2 [Borden et al., 1986], между тем как максимальное количество кислорода, обнаруживаемое в подземных водах, редко превышает 10 мг/л. Поэтому неокисленные углеводороды и кислород являются антагонистами в подземных водах, т.е. уже небольшие концентрации этих углеводородов лишают подземные воды кислорода (рис. 16.3).

В связи с этим в загрязненных углеводородами подземных водах мы имеем дело только с начальными стадиями трансформации нефтяных углеводородов, далекими от равновесного состояния. Обычно это метастабильное состояние является результатом начальной стадии окисления, интенсивность которого зависит от концентрации O_2 в подземных водах, характера микробиологических популяций, гидродинамической активности среды (скорости фильтрации) и т.д. Время полного окисления ОВ и соответственно приведения их в равновесное со-

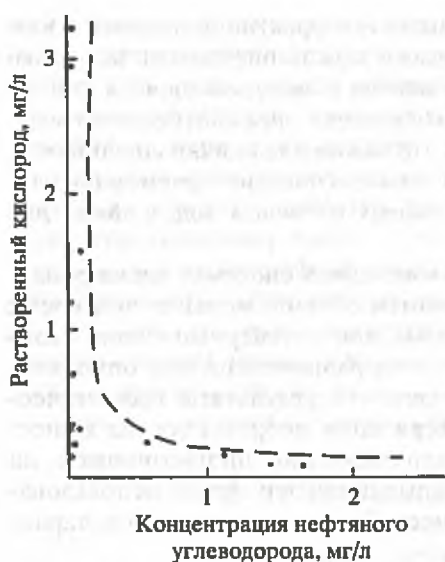


Рис. 16.3. Изменение концентрации кислорода в подземных водах в зависимости от содержания в них нефтяного углеводорода

стояние со средой чаще всего оказывается гораздо больше, чем время формирования самих загрязненных вод и прогнозный срок (оно может составлять десятки лет) [Borden et al., 1986].

Окисление углеводородных веществ в подземных водах происходит стадийно. Первые стадии характеризуются преобладанием и сохранением в них ведущих компонентов сточных вод (предельных, непредельных, ароматических углеводородов, фенолов, бензолов и др.). Временная эволюция этих веществ в подземных водах происходит таким образом, что в результате геохимических процессов они транс-

формируются во множество новых более сложных и даже экологически более опасных веществ. К наиболее опасным относятся хлорзамещенные углеводороды и диоксины.

Многообразные неокисленные хлорзамещенные углеводороды стали "визитной карточкой" загрязнений не только в нефтегазоносных районах, но и в районах свалок и распространения коммунально-бытовых отходов (табл. 15.19). Данные, приведенные в этой таблице, далеко не исчерпывают все возможные продукты трансформации ОВ в загрязненных подземных водах. Такие трансформации образуют большой спектр кислород-, азот- и серосодержащих ОВ, в частности, образуются диоксины [Абдрахманов, 1996; Walters, 1989].

В России в результате работы нескольких крупных химических производств такие процессы уже основательно реализовались (Уфа, Дзержинск, Чапаевск). Так, в подземных водах г. Уфы содержание диоксинов достигает 18,57 нг/л, т.е. 929 ПДК и это, видимо, не предел [Абдрахманов, 1996]. В системах рассмотренных ОВ существует или уменьшающийся во времени (при разовом поступлении сточных вод), или возобновляющийся (при постоянном источнике загрязняющих веществ) градиент химического потенциала, который удерживает систему в неравновесном состоянии, характеризующемся промежуточными стадиями трансформации ОВ. Этап (стадия) такой трансформации определяется кинетикой геохимического процесса и соответственно кинетическими параметрами, обуславливающими скорость приближения системы к равновесному (предельному, конечному) состоянию. Это означает, что равновесные термодинамические методы пока трудноприменимы для количественных прогнозных расчетов трансформации углеводородных органических веществ в подземных водах (хотя такие попытки имеются [Карпов и др., 1999, 2000]), а основные методы прогноза должны быть основаны на принципах и методах кинетики геохимических процессов.

16.2.3. Оптимальные пути прогнозирования геохимических процессов в гетерогенных гидрогеохимических системах

В таких системах к уже рассмотренным процессам гидролиза, комплексобразования, окисления–восстановления добавляются собственно гетерогенные процессы: растворение–осаждение твердых фаз; растворение газов–дегазация; адсорбция компонентов, растворенных в водной фазе; ионный обмен компонентов между водной и твердой фазами; соосаждение компонентов водной фазы при образовании осадков твердой фазы. В результате таких процессов может как ухудшаться, так и улучшаться качество подземных вод; увеличение концентраций Al, Fe, Zn, Pb, Cu, Cd в грунтовых водах при взаимодействии кислых дождей с почвами и породами; сорбционное и ионообменное осаждение NO_4^+ мелкодисперсной фазой пород при трансформациях $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_4^+$; различное окислительное осаждение переменновалентных элементов (Fe, Mn) при увеличении Eh среды; осаждение многих элементов (Cu, Cd, Se, Mo, As и др.) при образовании гидроксидов железа (марганца) и карбоната кальция.

Особенно сильно на миграцию неконсервативных компонентов влияет процесс комплексобразования, усиливающий способность элементов-гидролизатов и комплексобразователей к переходу в водную фазу гидрогеохимических систем и удержанию их в ней (см. главу 6). Расчетный аппарат равновесной химической термодинамики позволяет давать корректное количественное описание этих процессов только в том случае, если они завершаются установлением равновесного состояния в гидрогеохимических системах, которое определяется скоростью геохимических процессов.

Наиболее эффективно приложение методов равновесной химической термодинамики к гетерогенным гидрогеохимическим системам, характеризующимся *конгруэнтным растворением* твердой фазы этих систем. Конгруэнтное растворение обычно оказывается достаточно быстрым (в течение нескольких суток контактирующий с породой раствор насыщается компонентами растворяющейся твердой фазы) [Рыженко, 1991]. С термодинамических позиций скорость конгруэнтного растворения отдельных минералов твердой фазы и слагающей ее породы определяется возможностями комплексобразования индивидуальных компонентов твердой фазы с компонентами растворов (см. раздел 6.1.). Чем больше вероятность такой закомплексованности и чем больше устойчивость образующихся комплексных соединений, тем большие массы компонентов твердой фазы переходят в раствор, тем быстрее устанавливается равновесие в гидрогеохимической системе.

Поэтому при конгруэнтном растворении гидрогеохимические системы достаточно быстро становятся равновесными и, следовательно, можно изучать и прогнозировать их поведение на основе обычных методов равновесной химической термодинамики с использованием соответствующих термодинамических параметров и программных средств. С помощью последних относительно легко рассчитываются, например, предельные концентрации Ca и F в подземных водах различного химического состава при растворении в них CaCO_3 , CaF_2 в условиях различных параметров внешней среды. С гидрогеохимических позиций скорость приближения конгруэнтных гетерогенных систем к равновесным состояниям определяется скоростью движения подземных вод. На рис. 16.4а показано, что степень насыщения подземных вод по CaF_2 растет с уменьшением скорости их движения. При этом экспериментально и расчетом установлено, что чем

менее растворимо соединение, тем при большей скорости движения подземных вод конгруэнтно растворяющиеся соединения достигают равновесного состояния (рис. 2.15).

Круг конгруэнтно растворяющихся веществ достаточно велик, это означает значительные возможности приложения к ним равновесных термодинамических методов. Использование равновесных методов не требует сочетания с кинетическими методами и моделями, поскольку соотношение между скоростями реакций в реальных гидрогеохимических системах и скоростями движения в них подземных вод таково, что гидрогеохимические системы достаточно быстро становятся равновесными. В таких условиях решающее влияние на распределение химических элементов в подземных водах приобретают геохимические свойства самих подземных вод: Eh-pH состояние, концентрация отдельных компонентов в водной фазе и пр. (рис. 16.5).

Более сложным является прогностическое моделирование распределения неконсервативных компонентов при инконгруэнтном растворении минералов твердой фазы пород. Такое растворение – медленный и часто необратимый геохимический процесс, конечной реализации которого может не быть. Причина в том, что инконгруэнтное растворение замедляется образованием вторичной твердой фазы на поверхности реакции. Указанное замедляет наступление химического равновесия в системе первичный минерал-подземная вода или оно вообще не наступает в период функционирования гидрогеохимической системы (например, при растворении многих силикатов, покрывающихся слоем глинистых минералов и т.д.). Это объясняется тем, что при инконгруэнтном растворении твердой фазы происходит быстрое насыщение водной фазы по новообразующимся на поверхности растворяющейся породы гипергенным минералам, но длительно сохраняется неравновесное состояние по отношению к исходным минералам. Например, при растворении полевого шпата система становится равновесной по отношению к новообразующимся глинистым минералам, но сохраняет неравно-

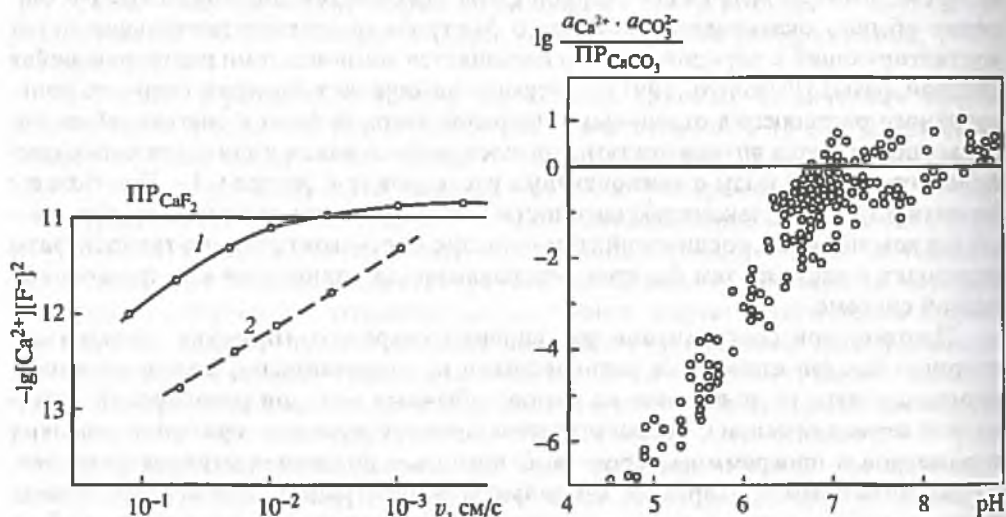


Рис. 16.4. Динамика приближения произведения $[Ca^{2+}][F^{-}]^2$ в экспериментальном растворе к состоянию его насыщения по CaF_2 в зависимости от скорости фильтрации v

1 – взаимодействие с флюоритом; 2 – взаимодействие с флюоритсодержащим гранитом

Рис. 16.5. Приближение реальных подземных вод к состоянию насыщения по $CaCO_3$ в зависимости от pH подземных вод

весное состояние по отношению к исходному полевому шпату. Образование новых глинистых минералов на поверхности растворения происходит быстрее, чем растворение исходного полевого шпата.

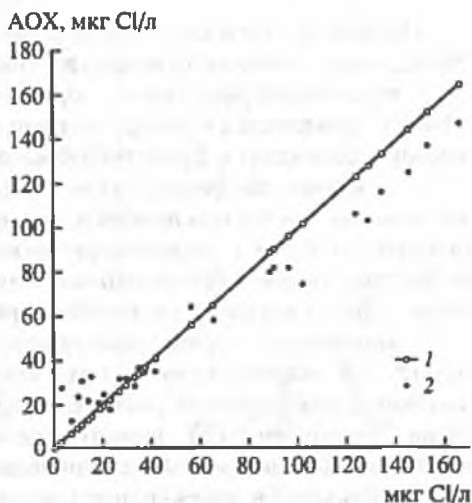
Экспериментально установлено, что скорость растворения в гетерогенных инконгруэнтных системах обычно лимитируется диффузией вещества через слой образующихся вторичных продуктов, т.е. процесс растворения лимитируется внутридиффузионным кинетическим механизмом (см. раздел 5.3). Поэтому при моделировании и прогнозировании геохимических последствий инконгруэнтного растворения в гидрогеохимических системах методы равновесной химической термодинамики можно использовать только для определения возможности образования и совокупной доли новообразующихся гипергенных минералов на поверхности растворения. Но эти методы менее эффективны при определении и расчете общего химического состава подземных вод, взаимодействующих с породой, которая состоит из исходных и новообразующих минералов.

При прогнозных решениях в таких системах необходимо экспериментально определять кинетические параметры, характеризующие скорость растворения. В соответствии с положениями раздела 6.1.2 при кинетических расчетах должен быть учтен удельный поток вещества с единицы площади поверхности твердой фазы $Q = \omega(C_n - C_0)$, где коэффициент скорости растворения ω может иметь различный физический смысл в зависимости от кинетического механизма растворения. В указанном уравнении значение C_n представляет предельную равновесную концентрацию веществ при насыщении подземной воды компонентами исходной твердой фазы. Это означает, что кинетическим расчетам должно предшествовать термодинамическое моделирование данной гидрогеохимической системы, с помощью которого определяют предельное равновесное для нее состояние водной фазы.

Еще менее определенны ситуации, когда приходится исследовать сорбционные и ионообменные процессы. Используемые для количественной характеристики коэффициенты распределения или константы ионообменных процессов можно отнести только к условиям химически равновесных состояний. Действительно, сорбция многих загрязняющих веществ, в том числе органических, происходит по законам равновесных процессов (рис. 16.6), но это далеко не повсеместное явление. В верхних водоносных горизонтах, характеризующихся быстрым возобновлением сорбентов и постоянным изменением градиентов химического потенциала в сорбционных и ионообменных системах, возникают и неравновесные состояния. В таких ситуациях результаты сорбционных и ионообменных процессов должны описываться термодинамическими

Рис. 16.6. Соотношение между концентрациями хлорзамещенных углеводородов (тетрахлорэтан и трихлорэтан) в водах скважин и их концентрациями, способными к адсорбции (АОХ), обобщение по [Griseck, Nestler, 1966]

1 - рассчитанные АОХ; 2 - измеренные (наблюдаемые) АОХ



параметрами, характеризующими предельное равновесное состояние системы, и кинетическими, характеризующими состояние системы на данный момент времени.

Опыт использования синтетических термодинамических и кинетических моделей для прогноза сорбционных явлений в реальных гидрогеохимических системах уже имеется. Так, в работе [Enfield, 1976], в которой изучено соответствие термодинамических (равновесных) и кинетических моделей сорбционного осаждения фосфора, показано, что оптимальные результаты при расчете сорбции достигаются комбинацией обычных сорбционных моделей (лучшими оказались уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха) с диффузионно-лимитируемыми кинетическими моделями.

На выбор прогнозных моделей, кроме скорости геохимических процессов, влияет скорость движения подземных вод, что мы уже рассматривали в разделе 2.6. Здесь с позиций данной главы отметим только два положения, разъясняющих суть этого влияния:

1) чем больше скорость движения подземных вод в гидрогеологической структуре, тем больше градиент химического потенциала в ее гидрогеохимических системах и тем более удалены эти системы от состояния химического равновесия (рис. 16.4 и рис. 2.13, 2.15);

2) чем больше скорость движения подземных вод, тем большее расстояние должна пройти подземная вода в гидрогеологической структуре, чтобы ее гидрогеохимические системы достигли состояния химического равновесия. На этом фоне важной оказывается величина поверхности взаимодействий в системе порода-вода: чем больше поверхность таких взаимодействий, тем раньше по расстоянию система придет в состояние химического равновесия (рис. 2.14).

Эти положения мы резюмируем на рис. 2.20, где показана принципиальная схема соотношений между прогнозными моделями в зависимости от скорости фильтрации подземных вод.

16.3. Состояние разработки прогнозных моделей, их программное обеспечение, возможности и ограничения

Подведем итоги сказанному в предыдущих разделах. Очевидно, что на распределения химических веществ в подземных водах влияют:

– *транспорт веществ в гидрогеологической структуре*, его максимальный эффект проявляется в распределении консервативных веществ, фронт движения которых совпадает с фронтом движения самого растворителя – воды;

– *способность гидрогеохимической системы достигать химически равновесного состояния или приближаться к этому состоянию*. Такой способностью обладают системы, содержащие неконсервативные компоненты, участвующие в быстрых гомо- и гетерогенных реакциях (реакции неорганических веществ в водной фазе системы, конгруэнтное растворение, ионообменные процессы);

– *кинетика геохимических процессов*, имеющая решающее прогнозное значение для гидрогеохимических систем, не достигающих при геохимической эволюции равновесных состояний (системы, характеризующиеся медленными трансформациями ОВ, инконгруэнтным растворением, некоторыми ионообменными процессами). Она определяет скорость и путь выхода гидрогеохимической системы в равновесное состояние, а также промежуточные химические

состояния и концентрации веществ при эволюции системы к равновесному состоянию.

В соответствии с этим в прогнозной геохимии в зависимости от геохимических свойств веществ подземных вод используют эти три вида основных прогнозных моделей – транспортные, термодинамические и кинетические.

16.3.1. Транспортные и геомиграционные модели

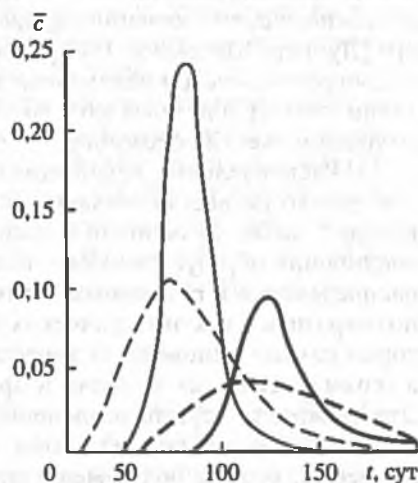
Такие модели используют в тех случаях, когда под влиянием конвективных процессов изменения концентраций веществ в подземных водах более значимы, чем их изменения в результате геохимических процессов. Основой таких моделей является гидродинамика гидрогеологической структуры, которая рассматривается и моделируется на основе геофильтрационных моделей, учитывающих (и не учитывающих) гидродисперсию вещества. Основной объект прогнозного приложения таких моделей – консервативные компоненты подземных вод. Геохимические свойства мигрирующих веществ в данном случае не учитываются – например, рассматривается перенос компонента, не имеющего геохимического облика и мигрирующего с определенной скоростью конвективного процесса (рис. 16.7).

Разработано много таких моделей, учитывающих различные нюансы движения подземных вод (начиная от простейших одномерных и кончая сложнейшими трехмерными моделями). Так, в сводке [Ground Water Models..., 1988] таких моделей и реализующих их программных средств насчитывалось уже около 100, и их число ежегодно увеличивается – методические трудности здесь связаны с повышением достоверности трехмерных моделей, но не с решением каких-либо геохимических задач. Если абстрагироваться от определенных усложнений, в основе транспортных (конвективных, фильтрационных) моделей лежат простейшие уравнения, следующие из закона Дарси. Предполагается, что конвективный перенос вещества определяется, как механический (гидравлический) перенос вещества фильтрационным потоком без отделения растворенного вещества от растворителя. Поэтому такие модели могут удовлетворительно описывать распределение в подземных водах консервативных компонентов, фронт движения которых находится в согласии с фронтом движения самого растворителя – подземных вод. Результаты геохимических взаимодействий таких веществ (если они существуют) не оказывают практического влияния на баланс масс в гидрогеохимической системе в результате конвективного процесса.

Современное состояние проблемы расчета конвективных моделей таково, что при математической реализации такие

Рис. 16.7. Пример миграционного расчета по программе FEELOW при поступлении загрязнения в плановом потоке из реки (в течение времени t)

Линии на рисунке иллюстрируют изменение относительной концентрации загрязнения в скважинах в зависимости от использованных параметров продольной гидродисперсии и учитываемого времени, по [Лукнер, Шестаков, 1986]



модели дают "поршневое вытеснение" жидкостей с разными концентрациями веществ (между ними существует резкая граница). Когда в модели учитывается так называемая гидродисперсия вещества, границы между вытесняемой и вытесняющей жидкостями размываются и, согласно модели, формируется переходная зона, в пределах которой происходит выравнивание концентраций веществ [Миرونенко, 1983].

Очевидно, что такие модельные гидродинамические манипуляции с растворенным веществом в лучшем случае могут помочь рассчитать и прогнозировать распределение только некоторых консервативных веществ, но совершенно не пригодны для расчета и прогноза распределения веществ, участвующих в геохимических процессах.

Чисто транспортные модели, не учитывающие геохимические взаимодействия в гидрогеологических системах, для прогноза распределения большинства химических веществ в подземных водах непригодны. Это стало понятно уже в начале 70-х годов прошлого века, с этого времени в гидрогеологии и геохимии активно развиваются исследования, конечная цель которых – учет геохимических взаимодействий в прогнозных моделях. Первые результаты таких исследований опубликованы в работе [Bredhoeft et al., 1973], авторы которой создали гидродинамическую модель переноса растворенных веществ при изучении качества подземных вод. В дальнейшем был предложен метод моделирования изменений химического состава подземных вод на основе уравнений массопереноса [Konikov et al., 1974].

Это направление активно развивалось и развивается группой Л. Коникова в Геологической службе США с 1974 г., а благодаря исследованиям Н.Н. Веригина, В.А. Мироненко, В.М. Шестакова – и в нашей стране. В результате разработаны так называемые *геомиграционные модели* формирования качества подземных вод, наиболее подробно рассмотренные в работе [Лукнер, Шестаков, 1986]. По определению этих авторов, такие макромоделли должны состоять из совмещенных моделей переноса воды и физико-химической трансформации мигрирующих веществ. В качестве примеров, характеризующих геохимические процессы в геомиграционных моделях, обычно используются эмпирически устанавливаемые (при экспериментальных опытно-миграционных исследованиях) показатели, характеризующие геохимическое поведение определенных веществ в ходе учитываемых процессов (сорбционных, ионообменных, растворения–осаждения и пр.). Переход на эти модели позволил установить важность многих гидрогеохимических явлений, происходящих при массопереносе и осложняющих его [Лукнер, Шестаков, 1986; Румынин и др., 1988]. Но с позиций адекватности гидрогеохимической реальности и возможностей ее математической реализации такие геомиграционные модели имеют следующие достаточно принципиальные методологические сложности.

1. Распределение неконсервативных элементов (веществ) в подземных водах далеко не всегда согласуется с конвективным (фильтрационным) потоком, который является основой геомиграционных моделей. Чем менее растворимые соединения образует элемент, тем большей дискретностью характеризуется его распределение в подземных водах. Эту дискретность трудно (а чаще невозможно) отразить в тех эмпирических (эффективных) миграционных параметрах, которые служат основой для характеристики геохимического поведения элемента в геомиграционных моделях и прогноза его распределения в подземных водах. Эта сложность усугубляется временным разрывом между результатами действия конвективных (фильтрационных) и геохимических процессов. Геохимические процессы, будучи более медленными, часто проявляются позже фильтрацион-

ных. Так, результаты окисления сульфидов при эксплуатации месторождения подземных вод могут проявляться через несколько месяцев или даже лет после начала эксплуатации месторождения на фоне кажущегося устоявшегося гидродинамического и геохимического режима.

2. Трудности в математической реализации совмещения массопереносных и полноценных физико-химических моделей. Специальный анализ возможностей внесения параметров реальных химических реакций в уравнения массопереноса, выполненный И. Рабин (1983), показал, что этот путь трудно реализуем при прогнозных решениях, поскольку: а) возникает сложнейшая нелинейность уравнений; б) математические трудности решения экспоненциально растут с увеличением числа учитываемых компонентов. Поэтому такой путь учета геохимических свойств и параметров воздействий в уравнениях массопереноса пригоден только для тех случаев, когда можно ограничиться одним-двумя мигрирующими и взаимодействующими компонентами. Но для учета более основательных геохимических взаимодействий, когда в них участвуют процессы комплексообразования с комплексообразующими системами многих элементов, путь использования геомиграционных моделей для прогноза качества подземных вод малоприменим, хотя миграционные параметры все же имеют определенные суммирующие геохимические эффекты.

Геомиграционные модели реализованы во множестве компьютерных программ. Уже к концу 80-х годов прошлого века насчитывалось до 80 таких программ. Анализ возможностей таких программ показал, что в большинстве из них учитываются конвекция, дисперсия, диффузия, адсорбция, ионный обмен и только в некоторых (около 25–30%) сделана попытка учесть простейшие химические реакции (программы SATRA-CHEM, SWIFT, COLUMN 2, TRAFRAP-WT, SATURN 2, GROWKWA и некоторые другие). Созданные в последние годы в США и России программные средства эту ситуацию почти не изменили – перечисленные нами методологические трудности при учете геохимических реакций в таких геомиграционных программах по-прежнему остаются, избежать их пока невозможно. Поэтому при основательной изощренности в отношении учета динамики систем (двух- и трехмерные конвективно-диффузионные модели, учитывающие дисперсию, смешение и прочие гидродинамические явления) в этих программах по-прежнему учитываются только простейшие геохимические явления – равновесная линейная (реже нелинейная) сорбция, ионный обмен нескольких (обычно менее 3–5) компонентов, химические реакции первого порядка. Более сложные геохимические явления в таких программах математически труднодоступны. Наиболее эффективными среди последних программ надо считать программы MT3D⁹⁶, CHEMFLO, CHEMPATH, МОС3D, МОС^{ЕМ}.

Примером успешного применения геомиграционного моделирования являются результаты прогноза распространения загрязнения из хранилища жидких радиоактивных отходов на территории ПО «Маяк» [Алексахин и др., 2007]. Использовалась трехмерная геофильтрационная модель GEON-3D с коэффициентом задержки, характеристики которого были экспериментально измерены; при этом величина коэффициента сорбции K_d включала зависимость от состава водного раствора, физических и сорбционных свойств разных участков породы.

16.3.2. Термодинамические модели

Такие модели используют в тех случаях, когда изменения концентраций вещества в водной фазе гидрогеохимических систем под влиянием геохимических процессов оказываются гораздо более значимыми по сравнению с изменениями

Таблица 16.1

Возможности термодинамических компьютерных программ
(по материалам [Nordstrom, 1984] с изменениями и дополнениями)

№ п/п	Название программы	Учитываемые процессы					
		адсорбция (ионо-обменные процессы)	реакции в растворах	реакции редких и др. элементов (комплексообразование и др.)	процессы при высоких температурах	окислительно-восстановительные процессы	массоперенос и кинетика
1	ALON		+	+			
2	ADSORB	+		+			
3	AQ/SALT		+				
4	ASAME			+			
5	BALANCE	+		+		+	+
6	DYNAMIX	+		+		+	+
7	EQ 3/6			+	+	+	+
8	EQUIL			+			+
9	EQUILIB		+	+	+		
10	EQNR			+	+		
11	FASTPATH			+	+		+
12	FASTCHEM			+			+
13	GEOCHEM	+		+			+
14	GIBBS 1	+		+	+	+	+
15	HALTAFALL			+			+
16	HITEQ			+	+		
17	HYDROGEOCHEM	+		+		+	+
18	MICROQL	+		+			
19	MIF-1			+			
20	MIF-3			+	+		
21	MIF-5			+		+	
22	MIKE SHE	+		+		+	+
23	MINEQL	+		+			+
24	MINEQL 2	+		+			+
25	MINTEQ	+		+		+	+
26	MINTEQ A2	+		+		+	+
27	MST ID			+		+	+
28	PATHI			+	+		+
29	PHREEQE	+		+		+	+
30	PHREQEM	+		+		+	+

Таблица 16.1 (окончание)

№ п/п	Название программы	Учитываемые процессы					
		адсорбция (ионообменные процессы)	реакции в растворах	реакции редких и др. элементов (комплексобразование и др.)	процессы при высоких температурах	окислительно-восстановительные процессы	массоперенос и кинетика
31	PHRQPITZ		+	+			
32	PROTOCOL			+			+
33	PROFILE			+			+
34	REDEQL	+		+			+
35	REDEQL-2	+		+			+
36	REDEQL.EPA	+		+			+
37	REDEQL.EPAK	+		+			+
38	REDEQL.UMD.	+		+			
39	RIVEQL	+		+			
40	СЕЛЕКТОР 3	+		+	+	+	+
41	SENECA 2		+		+		
42	SOLGASWATER			+		+	+
43	SOLICHEM			+			
44	SOLMNEQ			+	+		
45	SOLVEQ			+	+	+	+
46	SNORM		+	+			
47	SONJ 23	+	+	+		+	
48	SONE-23-4	+	+	+			+
49	SONWTM 4	+	+	+			+
50	SONWTM 2	+	+	+			+
51	THERMAL			+	+		
52	TRANQL	+		+			+
53	TRANSCHEM			+			
54	WATCH 1		+		+		
55	WATEQ			+	+	+	
56	WATEQ F			+	+	+	
57	WATEQ FC			+	+	+	
58	WATEQ 2			+	+	+	
59	WATEQ 3			+	+	+	
60	WATEQ 4F			+	+	+	

Примечания. Программы приведены в алфавитном порядке, полужирным выделены программы, разработанные в России: 1 – Ю.В. Шваров (1988, 1992); 2 – Г.А. Соломин (1988); 3 – И.К. Карпов (1983); 4 – В.Н. Озябкин (1995).

под влиянием конвективного переноса, а сами гидрогеохимические системы достигают равновесных состояний.

Термодинамические модели, основанные на фундаментальных достижениях современной физической химии и геохимии, наиболее полно отражают физико-химическую суть процессов, происходящих в гидрогеохимических системах (см. раздел 2.6). Эти модели не имеют ограничений в отношении числа учитываемых геохимических реакций и соответственно числа учитываемых компонентов. Они позволяют наиболее полно рассчитать те концентрации компонентов, которые установятся в равновесных гидрогеохимических системах. Разработке этих моделей способствовало прогрессирующее в последние годы познание физико-химических процессов, составляющих основу формирования химического состава подземных вод. Хорошо разработанный аппарат химической термодинамики Гиббса (см. главу 2) позволяет давать формализованное описание таких процессов и выражать их в соответствующих количественных моделях гидрогеохимических явлений. Теоретическую основу таких моделей составляют современные представления о миграционных формах химических элементов в подземных водах и их влиянии на гомогенные и гетерогенные геохимические процессы. Важнейшее положительное и удобное для нас качество термодинамического моделирования геохимических процессов заключается в том, что оно, благодаря фундаментальным исследованиям специалистов в области физической химии, обеспечено необходимыми для расчетов термодинамическими параметрами – константами равновесия химических реакций и свободными энергиями веществ, участвующих в геохимических процессах (см. главы 2–4). Для реализации термодинамического моделирования имеется множество алгоритмов и основанных на них компьютерных программ, позволяющих учитывать разнообразие нюансов геохимических процессов. Это позволяет достичь хороших уровней сходимости между расчетными и реальными свойствами подземных вод (рис. 16.8).

В настоящее время в практике термодинамического моделирования используется около 70–80 компьютерных программ, большая часть которых разработана в ряде национальных лабораторий (Беркли, Ливермор, Ок-Ридж и др.) и университетов США. Гораздо меньше таких программ разработано в России и других странах. В зависимости от первоначальных геохимических задач эти программы способны учитывать самые различные процессы в гидрогеохимических системах. Перечень наиболее часто используемых термодинамических программ, а также их возможности приведены в обобщающей табл. 16.1 (этот перечень не полный, приведены только наиболее известные программы). Из этой таблицы следует, что современные программные средства наиболее часто учитывают процессы комплексообразования и формирования определенных миграционных форм химических элементов, растворения–осаждения, реже учитываются адсорбционные (и ионообменные) и окислительно-восстановительные процессы.

Большинство программ можно применять для изучения геохимии обычных макрокомпонентов, определяемых в подземных водах (Ca , Mg , Na , K , HCO_3 , SO_4 , Cl) при ионной силе $< 0,1$ (минерализация подземных вод до 5 г/л). Сложности возникают, когда приходится иметь дело: а) с рассолами со значительной ионной силой (особенно $> 0,5$) из-за слабой разработанности методов расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов и активности воды; б) с высокотемпературными водами (> 100 °C) из-за относительно слабой достоверности термодинамических параметров веществ и реакций при высоких температурах; в) с водами, содержащими органические вещества, поскольку только немногие программы учитывают их; г) с микроэлементами, имеющими переменную

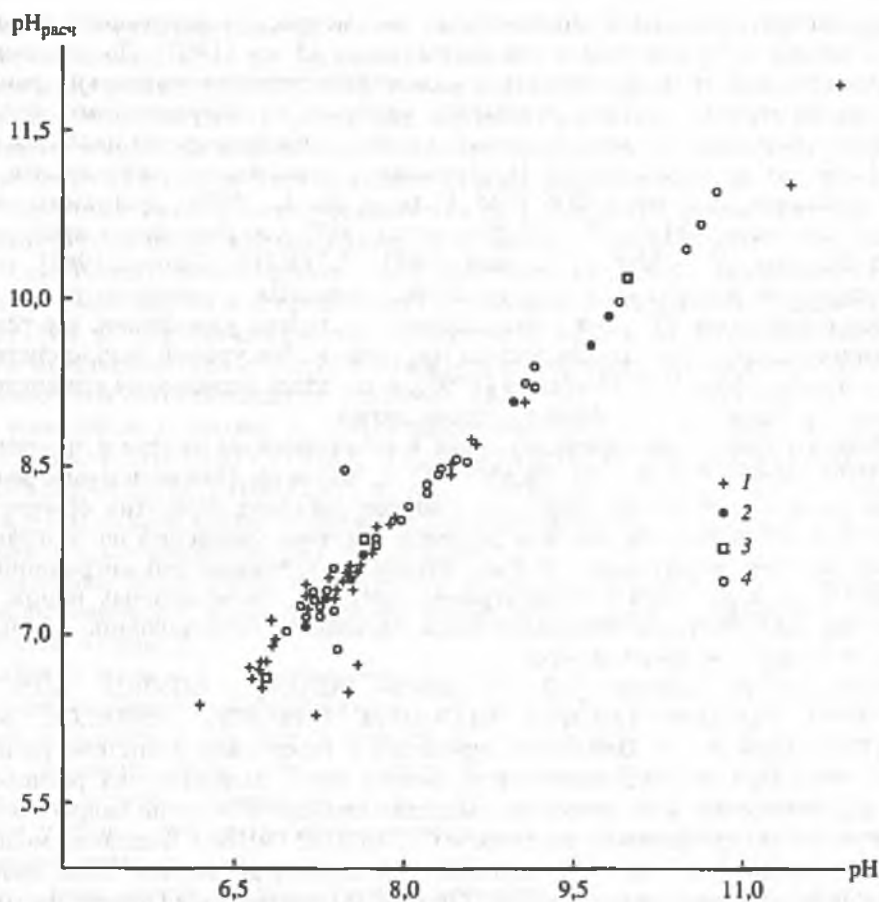


Рис. 16.8. Соотношение между аналитическими и термодинамически рассчитанными (программа GIBBS, 25 °C) значениями pH загрязненных подземных вод

1-4 - типы вод: 1 - Cl-Na, Cl-HCO₃-Na, HCO₃-Cl-Na, HCO₃-Na; 2 - SO₄-HCO₃-Na, HCO₃-SO₄-Na;

3 - SO₄-Cl-Na, Cl-SO₄-Na; 4 - прочие

валентность, из-за ненадежности стандартных E_h потенциалов трансформации их миграционных форм.

В настоящее время для различных рассолов с высокой ионной силой при расчете коэффициентов активности ионов оптимальна модель Ч. Харви и др. (1984), которая дополняет работу Ч. Харви и Дж. Уира (1980). Эта модель основана на уравнениях К. Питцера [Pitzer, 1973, 1975, 1980; Pizer, Mayorga, 1973] для водных электролитных растворов и может давать надежные результаты при термодинамических расчетах рассолов с самой высокой минерализацией. В последние годы в Геологической службе США созданы модель и программа PHRQPITZ [Plummer et al., 1988], в которых синтезирован метод определения коэффициентов активности ионов и активности воды по Питцеру с ранее разработанной программой PHREEQE.

Для расчетов в высокотемпературных системах (до 300 °C) пригодны программы SOLMNEQ [Kharaka et al., 1973] и GIBBS. Обе программы используют

высокотемпературные термодинамические параметры, суммированные в критической сводке Г. Хелгесоном и его коллегами за 15 лет (1992). До настоящего времени существует неуверенность в надежности термодинамических данных по микроэлементам, поэтому результаты расчетов по миграционным формам и минералообразованию микроэлементов редко сопоставимы по надежности с расчетами для макроэлементов. Программами, относительно надежными для микроэлементов, являются GEOCHEM [Matigod, Sposito, 1979], программы серии WATEQ, например WATEQ 4F [Ball, Nordstrom; 1987], а из российских программ – GIBBS [Шваров, 1988], MIF-5 [Соломин, 1988], СЕЛЕКТОР [Карпов, 1983].

Существует иерархия сложности задач, решаемых с помощью различных моделей и программ. По сложности, вернее, по степени упрощения, все термодинамические средства разделяются на три уровня. Эти уровни удачно систематизированы в работе В.Н. Озябкина (1995), и мы здесь используем его систематизацию с нашими изменениями и дополнениями.

Модели и программы нижнего уровня. К ним относятся модели и программы SOLMNEQ, WATEQ, SOLVEQ, TRANSCHEM, MIF и др. Они описывают равновесные физико-химические процессы в водном растворе. При этом обычно используется метод подстановок или решения системы уравнений на константах равновесия химических реакций. Рассчитывается истинный (по миграционным формам) состав раствора – концентрации простых и комплексных ионов; как следствие, могут быть рассчитаны индексы насыщения по отношению к большому числу минералов твердой фазы.

Модели и программы среднего уровня – REDEQL, MINEQL, MINTEQ, SOLICHEM, EQ3/EQ6, EQUILIB, GEOCHEM, PHRQPITZ, PHREEQE, MST, СПЕКТР, GIBBS и др. – описывают процессы в гетерофазной системе (обычно двухфазной). При этом используется не только метод на константах равновесия химических реакций, но и метод минимизации свободной энергии гидрогеохимической системы (программные комплексы СЕЛЕКТОР, GIBBS). Каждая из моделей среднего уровня охватывает (или включает как процедуру) модель более низкого уровня. В некоторых моделях (СЕЛЕКТОР, GIBBS) учитывается (точнее, имитируется), хотя и приближенно, кинетика реакций через степень (или глубину) их протекания. Модели среднего уровня позволяют количественно оценить изменения в обеих фазах: например, вычисляются не просто миграционные формы и индексы насыщения, а непосредственно те количества минералов, которые должны выпасть в осадок (раствориться) в изначально неравновесной системе. В некоторых моделях (REDEQL, EQ3/EQ6, MINTEQ, GEOCHEM) учитывается некоторое подобие явлений массопереноса, основанное на концепции наращивания результатов реакций.

Модели и программы верхнего уровня – TRANQL, DYNAMIX, FASTCHEM, HYDROGEOCHEM, PHREEQEM, SONJ 23, SONWTM 4, SONWTM 2 и др. Эти модели являются динамическими и синтезируют транспорт веществ и сопровождающие его геохимические (в том числе ионообменные) процессы. Такие модели и программы ориентированы на численную имитацию реальных процессов геохимической миграции веществ. В геохимической части программы обычно используется метод, основанный на константах равновесия химических реакций. Эти программные средства разрабатываются сравнительно недавно и пока далеки от совершенства. Разработка этих моделей шла различными путями. Некоторые из них, например программа MSTID, более гидродинамичны – они имеют гибкую и переменную миграционную модель и больше вариантов внешних граничных условий, в то время как PHREEQEM и TRANQL – в основе геохимические программы.

Наиболее оптимальным представляется раздельное моделирование массопереносных и геохимических явлений, т.е. на каждом временном шаге рабо-

тают две программы, одна из них моделирует массоперенос, другая – химические превращения, пример – программа TRANQL, созданная в США, а в России – программы SONJ 23, SONWTM 2, SONWTM 4 и др., разработанные В.Н. Озябкиным (1995). Поэтому программы верхнего уровня способны учесть весь комплекс многообразных геохимических процессов, протекающих в гидрогеохимических системах и сопровождающих массоперенос, комплексообразование, кислотно-основные и окислительно-восстановительные взаимодействия, растворение–осаждение, адсорбционные и ионообменные процессы.

В настоящее время программные средства для термодинамических расчетов эволюционируют в сторону учета различных особенностей геохимических процессов в гидрогеохимических системах и поведения возможно большего числа микроэлементов в гидрогеохимических системах, а также синтеза транспортных (массопереносных) и геохимических моделей в единые вычислительные комплексы. Отметим, что термодинамические модели с наиболее высоким разрешающим уровнем – GIBBS, GBFLOW, TRANQL, DINAMIX, FASTCHEM, HYDROGEOCHEM, PHREEQEM и др. – являются уже равновесно-динамическими, в них осуществляются попытки синтезировать транспорт веществ с сопровождающими геохимическими процессами.

Наиболее эффективны при переходе к такому синтезу новые модификации термодинамических вычислительных комплексов, которые принципиально рассмотрены в главе 2.

Метод проточных ступенчатых реакторов [Fritz, 1975]. В этом направлении моделирования гидрогеохимическая система разбивается на серию отдельных подсистем – реакторов. Исходный раствор вступает в реакцию с породой в первом реакторе, далее результирующий раствор перемещается во второй реактор и вступает в реакцию со свежей породой этого нового реактора и т.д. Таким образом, порция раствора, переходя через серию реакторов и изменяя в каждом реакторе свой состав, изменяет и состав породы в них. На каждом шаге в зависимости от скорости фильтрации воды и времени взаимодействия могут быть заданы любые $T:Ж$ -отношения в данной гидрогеохимической системе. Метод ступенчатых реакторов представляет собой переход от чисто равновесных моделей к равновесно-динамическим.

Недостаток метода – описываемый процесс взаимодействий в системе порода–вода отвечает движению только одной (первой) порции раствора через систему реакторов, заполненных свежей породой. Другой недостаток метода – ничем не ограниченное накопление в водной фазе легко мобилизуемых из пород компонентов [Гричук, 2000].

Метод многоволнового ступенчатого реактора [Fouillac, 1977]. Этот метод отличается от предыдущего тем, что в нем рассматриваются и описываются геохимические взаимодействия с породой не одной порции раствора, а нескольких (сколь угодно многих), последовательно поступающих в гидрогеохимическую систему реакторов. В этом методе термин “волна” рассматривается как синоним понятия “порция раствора”. Этот метод свободен от эффекта накопления в растворе легко мобилизуемых компонентов, как в предыдущем методе. Кроме того, дробное деление массива породы на ступени и задание большого числа волн может в пределе перерасти в модель непрерывного геохимического реактора, которая учитывает гидродинамическую ситуацию водоносного горизонта и действие в нем гидродинамической дисперсии. Но эти новые комплексы при всей их прогрессивности не выходят за пределы равновесного описания геохимической эволюции гидрогеохимических систем.

16.3.3. Кинетические модели

Эти модели служат основой для прогноза состояния гидрогеохимических систем, не достигающих равновесных состояний. Типичные примеры связаны с прогнозами состояний медленно трансформируемых (десятки лет) органических веществ. Основная трудность использования кинетических моделей состоит в необходимости иметь кинетические параметры, характеризующие скорость трансформации этих веществ в зависимости от геохимических свойств подземных вод. Кинетика таких геохимических трансформаций стала объектом интенсивных исследований только в последние десятилетия, и в настоящее время существует острый недостаток кинетических параметров, характеризующих эти трансформации, хотя первые кинетические данные уже получены [Добровольский и др., 1988]. Эти данные дают представление преимущественно о реакциях первого порядка и, помимо прочего, они свидетельствуют о чрезвычайной трудоемкости исследований, необходимых для их получения.

Основные исследования по этой проблеме выполняются в США, особенно в подразделениях Агентства окружающей среды, и нам еще предстоит освоить полученные ими результаты. Основной путь разработки кинетических моделей — экспериментальный, применительно к конкретной гидродинамической и геохимической ситуации. Для каждой из них должны быть найдены параметры, характеризующие скорость преобразования органических веществ в зависимости от геохимических свойств, степени аэробности (анаэробности) среды, скорости фильтрации и т.д. Для получения таких параметров оптимальны крупные экспериментальные установки (называемые в США MICROCOSM), имитирующие общие гидрогеологические, гидродинамические и гидрогеохимические ситуации.

Существуют различные виды математических уравнений, связывающих получаемые параметры в исходную модель для расчета [Borden et al., 1986]. К настоящему времени создано несколько компьютерных программ, реализующих кинетические модели и учитывающих различные уровни процессов биодegradации углеводородных веществ и их кинетику в зависимости от различных факторов (GASOLINE, BIOTRANS, BIOPLUME II, BIO-ID, BIOSLURP, BIOSVE, BIOMOD-2D). Кроме биодegradации эти программы учитывают конвекцию, дисперсию, смешение, а иногда и сорбцию веществ.

Анализ возможностей рассмотренных прогнозных моделей и их эффективности в пределах месторождений подземных вод показывает, что наиболее универсальны термодинамические и кинетические модели. Чисто транспортные и геомиграционные модели имеют сугубо ограниченные возможности и могут быть использованы только для небольшого числа компонентов (особенно консервативных) в простейших геохимических ситуациях.

16.3.4. Конкретные прогнозные задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования процессов формирования химического состава подземных вод

Имеется несколько таких типичных задач:

1) расчет результирующего химического состава подземных вод, который сформируется при смешении различных геохимических типов подземных и поверхностных вод. Это обычная задача, решаемая при восполнении ресурсов подземных вод поверхностными водами, при закачке в водоносные горизонты

сточных вод, при оценке геохимических эффектов взаимодействия подземных вод различных водоносных горизонтов, при различных мелиоративных мероприятиях и т.д.;

2) расчет химического состава подземных вод, который сформируется при взаимодействии подземных вод данного химического состава с различными литолого-геохимическими типами вмещающих пород. Это обычная задача, решаемая при прогнозах качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения; при изучении общих теоретических вопросов формирования химического состава подземных вод и оценке их геологической деятельности;

3) определение устойчивой равновесной ассоциации минералов, которые могут сформироваться из подземной воды данного химического состава. Такие задачи типичны при оценке рудообразующей деятельности подземных вод, при прогнозе кольматации эксплуатационных на подземные воды скважин, при анализе изменения фильтрационных свойств пород различных водоносных горизонтов;

4) определение предельно допустимых загрязняющих нагрузок на подземные воды различного химического состава в зависимости от их буферности по отношению к различным загрязняющим веществам. С помощью различных термодинамических компьютерных программ можно рассчитать те концентрации загрязняющих веществ, которые может переработать подземная вода без ущерба для своего качества;

5) решение задач управления качеством подземных вод, т.е. установление тех гидрогеохимических ситуаций, которые необходимо создать в водоносном горизонте для поддержания оптимальных концентраций нормируемых компонентов в подземных водах. Такие задачи типичны в практике использования подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, когда для получения питьевой воды с оптимальным химическим составом используют геохимические взаимодействия подземных вод различных водоносных горизонтов или закачивают воды различного химического состава в водоносные горизонты для образования геохимических барьеров и осаждения на них различных нормируемых компонентов;

6) решение различных технических и технологических задач, связанных с проблемой извлечения полезных компонентов из пород (подземное выщелачивание различных рудных компонентов в районах рудных месторождений), а также с расчетом мероприятий, которые препятствуют солеотложению в скважинах и их кольматации;

7) решение задач при планировании экспериментальных гидрогеохимических исследований, выполняемых с целью изучения теоретических вопросов формирования химического состава подземных вод, а также решения различных прикладных вопросов;

8) выполнение вычислительных экспериментов с целью познания, интерпретации и объяснения различных природных и экспериментальных наблюдений.

В зависимости от решаемых задач могут быть использованы термодинамические программы различного иерархического уровня. Эти программные средства обобщены и систематизированы нами в специальных работах [Крайнов, 1993, 1997]. Наибольшее распространение в России сейчас имеют три вычислительных термодинамических комплекса: GIBBS [Шваров, 1988], с основанной на нем серией модифицированных программ (GBFLOW и др.), а также СЕЛЕКТОР [Карпов, 1983], GEOSHEQ [Мироненко и др., 2008].

16.4. Синтез транспортных, термодинамических и кинетических моделей

При моделировании и прогнозировании гидрогеохимических явлений возможны три типа природных ситуаций:

– распределение вещества в подземных водах контролируется только *гидродинамикой среды*. В этом случае мы имеем дело с консервативными компонентами, не участвующими в геохимических реакциях и распределяющимися в подземных водах только вследствие конвективных процессов. Для прогноза распределения таких элементов вполне достаточно обычных транспортных моделей и их различных модификаций (двухмерных, трехмерных, дисперсионных и даже поршневых). Использовать геохимические модели в таких случаях нет необходимости;

– распределение химических веществ (в данном случае неконсервативных) контролируется только *геохимическими реакциями* в гидрогеохимической системе, а конвективный перенос имеет сугубо подчиненное значение. В таких условиях используют равновесные термодинамические модели, если гидрогеохимические системы достигают равновесных состояний, и кинетические модели, если равновесные состояния не достигаются;

– распределение химических веществ контролируется совместным действием гидродинамики и геохимии среды. Такие ситуации возникают, когда приходится иметь дело с неконсервативными компонентами, имеющими относительно высокую растворимость своих соединений с компонентами подземных вод и загрязняющих веществ, особенно при высокой скорости движения подземных вод. Значение таких ситуаций растет с ростом растворимости химических соединений: чем более растворимо соединение, образуемое химическим компонентом, чем дальше оно от состояния равновесия с твердой фазой, тем больше этот компонент проявляет в подземных водах свойства консервативности.

Обычные стандартные модели (транспортные, термодинамические и кинетические) в таких ситуациях не могут быть полностью адекватны реальным процессам, поэтому возникает проблема синтеза транспортных и геохимических моделей. Принципиальные методические трудности при ее разрешении заключаются в необходимости совмещать массопереносные модели, оперирующие необратимыми и неравновесными процессами, с термодинамическими моделями, основанными на принципах равновесной химической термодинамики.

Разрешить эту проблему можно двумя путями. Если принять условие, что неравновесные в данный момент системы в результате геохимической эволюции имеют вероятность стать равновесными или приблизиться к равновесному состоянию, то можно использовать метод ступенчатых реакторов, особенно метод многоволновых ступенчатых реакторов. Такой подход к моделированию геохимических процессов в крупных мегасистемах был продемонстрирован Д.В. Гричуком (2000) при изучении состава субмаринных гидротерм.

Задача обычно решается на основе совокупности последовательных гетерогенных резервуаров с локально временным равновесием, соединенных между собой потоками подвижных фаз (например, программа GBFLOW [Гричук, 2000]). Но эти манипуляции выполняются в конечных рамках равновесной химической термодинамики в предположении, что на каждом этапе гидрохимические системы в каждом последовательном резервуаре достигают химического равновесия. Кинетика реальных процессов при этом не учитывается.

Если же система не достигает химического равновесного состояния и не приближается к нему, то должны быть найдены оптимальные пути для синтеза транспортных и геохимических (термодинамических и кинетических) моделей. Как было показано ранее, в единых вычислительных комплексах такой синтез методологически и методически затруднен. Специальный анализ возможности внести параметры реальных химических реакций в уравнение массопереноса [Rubin, 1983] показал, что этот путь трудно реализуем при прогнозных решениях, поскольку: а) возникает сложнейшая нелинейность уравнений; б) математические трудности экспоненциально увеличиваются с ростом числа учитываемых компонентов. Поэтому такой путь учета геохимических свойств и параметров взаимодействий в уравнениях массопереноса пригоден только для тех случаев, когда можно ограничиться одним–двумя мигрирующими и взаимодействующими элементами.

Но для учета более основательных геохимических взаимодействий, когда в них участвуют процессы комплексообразования с комплексообразующими системами многих элементов, такой синтез для прогноза качества подземных вод мало пригоден. Поэтому в большинстве природных ситуаций оптимизировать синтез транспортных и геохимических моделей можно раздельным решением транспортных (массопереносных) и геохимических (термодинамических и кинетических) задач. Суть такого подхода в том, что расчеты массопереноса и физико-химических процессов осуществляются последовательно в разных системах уравнений. На каждом временном шаге работают разные программы – одна моделирует массоперенос, другая – химические превращения. Этот путь сейчас оказался самым оптимальным, так как позволяет обойти многие методические и методологические противоречия между неравновесными и необратимыми транспортными моделями и равновесными и обратимыми термодинамическими. Уже созданы программы, которые описывают транспорт вещества и сопровождающие его геохимические процессы. Наиболее известны из них TRANQL, RHPEEQM, HYDROGEOCHEM-2.

Одна из первых программ – TRANQL [Cederberg, 1985], в которой последовательно решались следующие задачи: массоперенос консервативных компонентов, а затем связанные с ним геохимические превращения неконсервативных компонентов на основе равновесных термодинамических моделей. В этом случае в прогнозных вычислительных комплексах можно учитывать не только массоперенос и термодинамику геохимических процессов, но и их кинетику. Наиболее эффективно реализованы эти положения в программах HYDROGEOCHEM, синтезирующей перенос (транспорт) с равновесными геохимическими реакциями, и HYDROGEOCHEM-2 [Scientific Software, 2000], синтезирующей перенос и равновесные геохимические реакции, контролируемые их кинетикой. В последней программе имеются два модуля: транспортный и геохимический, последний учитывает не только равновесные реакции, но и их кинетику.

Аналогичный раздельный путь реализуется сейчас и при моделировании переноса, сопровождающегося окислительными и восстановительными реакциями, которые катализируются деятельностью микроорганизмов [Lensing et al., 1994]. Этот раздельный учет переносных и геохимических реакций сейчас признается оптимальным. Считается, что его развитие позволит максимально эффективно решить проблему синтеза массопереносных и геохимических процессов.

В таких вычислительных комплексах термодинамический модуль дает предельное состояние водной и твердой фаз при геохимической эволюции гидроге-

охимической системы, а кинетический – определяет концентрации химических компонентов на различных временных стадиях ее преобразования.

Принципиальным шагом является создание равновесно-кинетических моделей протекания во времени взаимодействия вода–порода, в которых учитывается изменение баланса масс инертных компонентов благодаря введению блока со скоростями растворения минералов породы [Мироненко, Золотов, 2011].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимия подземных вод является одним из наиболее активно развивающихся пограничных направлений геохимии и гидрогеологии. Это связано с тем, что практически ни одна важная проблема современной гидрогеологии, геохимии, экологии не может быть полноценно и достоверно решена без использования данных о химическом составе подземных вод и соответственно без привлечения знаний о геохимических процессах его формирования. Решение многих теоретических и прикладных задач ставит перед геохимией подземных вод достаточно много вопросов, поэтому сейчас она находится на стадии формирования новых знаний и развития новых методов. Научные положения этой книги надо рассматривать не как завершенное состояние гидрогеохимии, а как основу для ее развития. В связи с этим сформулируем те наиболее перспективные и узловые направления исследований, которые будут определять прогресс современной геохимии подземных вод.

1. Дальнейшее развитие теории гидрогеохимии, т.е. разработка проблемы формирования химического и газового состава подземных вод. Особое место здесь занимает изучение глубоких подземных вод, вскрываемых глубоким и сверхглубоким бурением.

2. Продолжение разработки теории формирования гидрогеохимической зональности, особенно для газов, микрокомпонентов, органических веществ, микроорганизмов и окислительно-восстановительного потенциала.

3. Совершенствование исследований в важнейших стратегических направлениях современной прикладной геохимии подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Такие исследования должны развиваться по двум основным направлениям: увеличение достоверности прогнозов изменения качества подземных вод при разведке и эксплуатации их месторождений и, что не менее важно, управление этим качеством.

4. Совершенствование информационной основы гидрогеохимических исследований. Во-первых, мы имеем принципиальные теоретические модели естественных и техногенных гидрогеохимических явлений и процессов, но не всегда можем их заполнить необходимыми термодинамическими и кинетическими параметрами, без чего невозможна количественная реализация модельных прогнозных решений. Банк термодинамических характеристик веществ быстро растет, но существует недостаток данных в отношении соединений элементов с органическими веществами, особенно техногенного происхождения. Хуже обстоит дело с кинетическими параметрами процессов. Кинетика природных процессов, а тем более кинетика техногенных процессов, стала объектом исследований только в последние годы, хотя первые сводки кинетических параметров уже

имеются. Прогноз в моделировании будет зависеть от того, насколько быстро будут получены необходимые параметры. И здесь большая роль должна принадлежать именно гидрогеологам-гидрогеохимикам, которые, зная природные условия протекания геохимических процессов, должны экспериментально или с помощью методов решения обратных задач, получить эти параметры. В итоге должны быть составлены банки констант и параметров, которые необходимы для реализации прогнозных моделей.

Во-вторых, необходимо совершенствовать аналитические методы 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 полуколичественного и даже качественного аналитического материала, с которым часто имеют дело гидрогеохимики и гидрогеологи. Количественным методам моделирования должна соответствовать адекватная количественная аналитическая информация.

5. Развитие органической гидрогеохимии – одной из важнейших, но наименее разработанных областей гидрогеохимии. Пока известна гидрогеохимия только некоторых групп 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, их охрана от загрязнения, роль подземных вод в формировании рудных и нефтяных месторождений, методы поисков этих месторождений и др., невозможно без знания видового состава и распределения органических веществ в подземных водах, а также роли этих веществ в формировании миграционных форм химических элементов.

6. Изучение процессов формирования состава вод морского и океанического дна. Несмотря на то, что в этом направлении уже сделаны значительные успехи при изучении субмаринных гидротерм, а также при генетическом анализе формирования их состава и рудообразующей деятельности [Гричук, 2000], нам еще предстоят крупные открытия в этом направлении. Эти исследования важны еще в связи с тем, что существует проблема нефтегазоносности шельфовых зон, в которых формирование субмаринных рассолов и зон нефтегазоносности генетически взаимосвязано.

7. Изучение геологической роли подземных вод. Деятельность подземных вод в отношении месторождений полезных ископаемых может быть двойкой. С одной стороны, их действие выражается в разрушении месторождений и образовании вокруг них водных ореолов, а с другой - формирование определенных групп новых месторождений. В настоящее время уже относительно хорошо изучена рассеивающая деятельность подземных вод в отношении рудных и нефтяных месторождений, и на этой основе разработаны геохимические методы поисков этих месторождений.

Существует обширный класс месторождений полезных ископаемых, которые называют *гидрогенными*. К их числу относятся отдельные виды месторождений урана, бора, железа, марганца, цинка, свинца, меди и др., формирующихся в результате деятельности подземных вод. Несомненно, 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 гидротер-

мальными растворами, с деятельностью которых связывают многие так называемые эндогенные месторождения, в сущности, нет.

8. Гидрогеохимия техногенеза. Мы изложили принципиальные основы геохимических механизмов, которые управляют распределением химических компонентов в подземных водах техногенных систем. Принципиальные основы гидрогеохимии элементов и механизмы, управляющие их распределениями в подземных водах в условиях техногенеза, не могут измениться, но деятельность человека изменяет геохимическую среду, а также граничные условия миграции и концентрации химических элементов.

Мы хотели бы завершить это заключение следующим важным положением: результативность гидрогеохимических исследований зависит от сочетания традиционных гидрогеологических методов анализа гидрогеохимических явлений (в том числе и экспериментальных) с их количественным познанием на основе современных геохимических методов. Нельзя забывать и то, что достоверность решений, полученных новыми количественными методами, основанными на принципах точных фундаментальных наук, определяется уровнем наших геологических, гидрогеологических и геохимических знаний об объекте исследования. Необходим постоянный анализ соответствия расчетных и реальных распределений компонентов в подземных водах. Только такой анализ может гарантировать правильность гидрогеохимических решений и уберечь количественные методы моделирования гидрогеохимических явлений от недостоверных решений и превращения их в интеллектуальное упражнение.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдрахманов Р.Ф.* Геохимия экзотоксикантов в подземных водах урбанизированных территорий // *Геохимия*. 1996. № 6. С. 630–636.
- Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г.* Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. Уфа: ГИЛем, 2010. 420 с.
- Абрамов В.Ю., Алексеев В.А., Вавичкин А.Ю.* и др. Физико-химическое компьютерное моделирование систем "вода-порода" как метод прогноза причин колюматации скважин // *Подземные воды Востока России*. Тюмень, 2009. С. 441–446.
- Аверьев В.В.* О природе углекислых мышьяксодежащих вод и их рудообразующей деятельности // *Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР* / Под ред. В.В. Иванова. М.: Медгиз, 1960. С. 87–103.
- Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А.* Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М: Наука. 2009. 229 с.
- Акинфиев Н.Н.* Физико-химические основы моделирования гидротермальных систем: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. ГЕОХИ РАН. 1995. 36 с.
- Акинфиев Н.Н.* Термодинамическое описание двойных систем H_2O -газ с помощью уравнения Редлиха-Квонга в широком диапазоне параметров состояния // *Геохимия*. 1997. № 2. С. 226–234.
- Акинфиев Н.Н.* Термодинамическое описание свойств водных растворов электролитов на основе вирального уравнения в широком диапазоне параметров состояния // *Геохимия*. 1999. № 8. С. 897–906.
- Аксельруд Г.А.* Массообмен в системе твердое тело-жидкость. Львов: Химия, 1970. 187 с.
- Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.* Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 268 с.
- Алексахин А.И., Глазюев А.В., Дрожко Е.Г.* и др. Водосем-9 – хранилище жидких радиоактивных отходов и воздействие его на геологическую среду. М.: Росатом. 2007. 250 с.
- Алексеев В.А.* Кинетика и механизмы реакций полевых шпатов с водными растворами. М.: ГЕОС. 2002. 256 с.
- Алексеев В.А.* Механизмы реакций породообразующих минералов с водными растворами. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. Т. 1. С. 51–70.
- Алексеев В.А.* Кинетика реакций породообразующих минералов с водными растворами. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. Т. 1. С. 71–107.
- Алексеев В.А.* Скорость химического выветривания горных пород и минералов / *Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода*. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2007. Т. 2. С. 276–311.
- Алексеев В.А., Кочнова Л.Н., Бычкова Я.В., Кригман Л.В.* Технология прогноза качества подземных вод. Экспериментальное исследование извлечения нормируемых элементов водой из загрязненных пород // *Геохимия*. 2012.
- Алексеев В.А., Кочнова Л.Н., Черкасова Е.В., Тютюник О.А.* О причинах повышенных содержаний фтора в подземных водах карбонатных пород // *Геохимия*. 2010. № 1. С. 74–88.
- Альтовский М.Е.* Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. М.: Недра, 1967. 121 с.
- Баас Беккинг Л., Каплан И.Р., Мур Д.* Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред // *Геохимия литогенеза*. М.: 1963. С. 11–84.
- Бабинец А.Е., Вовк И.Ф., Высоцкий В.А.* Основные направления и задачи применения стабильных изотопов в гидрогеологических исследованиях на территории Украинской ССР // *Геол. журн.* 1982. Т. 42. № 1. С. 13–20.
- Балашов Л.С.* Подземные хлоридные воды и рассолы как комплексный источник редких и рассеянных элементов // *Труды юбилейных сессий ученых советов ВСЕГИНГЕО, МГУ, МГРИ и ПНИИС*. М., ВСЕГИНГЕО. 1968. С. 96–124.
- Барабанов Л.Н., Дислер В.Н.* Азотные термы СССР. М.: Недра, 1968. 198 с.

- Батлер Д.Н.* Ионные равновесия (математическое описание). Л.: Химия, 1973. 446 с.
- Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 196 с.
- Белоусова А.П.* Качество подземных вод. М.: Наука, 2001. 339 с.
- Белоусова А.П., Гавич И.К., Лисенков А.Б., Попов Е.В.* Экологическая гидрогеология. М.: ИЦК "Академкнига", 2006. 397 с.
- Бельтюков Г.В.* К гидрогеохимии седиментационных рассолов соляных месторождений // Геохимия. 1970. № 9. С. 1131–1135.
- Бериллий в зоне гипергенеза / Под ред. Б.Ф. Мицкевич.* Киев: Наук. думка, 1977. 168 с.
- Богатилов О.А., Косырева Л.В., Шарков Е.В.* Средние химические составы магматических горных пород. М.: Недра, 1987. 152 с.
- Бойко Т.Ф.* Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М.: Наука, 1969. 120 с.
- Балдырева К.А.* Применение методов геохимического моделирования в задачах окисления растворенного железа (II) (персональное сообщение).
- Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р.* Влияние кислотно-основных свойств горных пород на состав равновесного водного раствора // Геохимия. 1984. № 5. С. 705–713.
- Борисов М.В., Шваров Ю.В.* Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
- Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айрияш А.А.* Техногенные озера. Формирование, развитие и влияние на окружающую среду. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 120 с.
- Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П.* Геохимия техногенных систем. Новосибирск: ГЕО, 2006. 168 с.
- Бриллинг И.А.* Загрязнение подземных вод нитратами удобрений // Водные ресурсы. 1985. № 4. С. 101–107.
- Бродский А.А.* Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. М.: Недра, 1964. 258 с.
- Бром в соляных отложениях и рассолах как геохимический индикатор их генезиса, истории и поисковый признак / Под ред. А.П. Виноградова.* М.: Изд-во МГУ, 1976. 455 с.
- Брусиловский С.А.* О миграционных формах элементов в природных водах // Гидрохимические материалы 1963. Т. XXXV. С. 3–16.
- Букаты М.Б.* Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна (Сибирская платформа) с минералами эвапоритовых и терригенных фаций // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 5. С. 750–763.
- Букаты М.Б.* Проблемы численного моделирования геомиграции // Подземные воды Востока России. Тюмень, 2009. С. 441–446
- Бунеев А.Н.* Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Мсдгиз, 1956. 228 с.
- Бурштар М.С. Бизнигаева А.Д. и др.* Некоторые особенности гидрогеологии триасовых отложений Восточного Предкавказья // Геология нефти и газа. 1973. № 11. С. 51–54.
- Валашко М.Г.* Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия // Геохимия. 1956. № 6. С. 33–48.
- Валашко М.Г.* Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод // Тр. Лаб.ГГП. 1958. Т. 16. С. 128–140.
- Валашко М.Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 397 с.
- Валашко М.Г.* Генезис рассолов осадочной оболочки // Химия земной коры / Под ред. А.П. Виноградова. Т. 1. М. Изд-во АН СССР. 1963. С. 253–277.
- Валашко М.Г.* Единство природных вод и некоторые вопросы их геохимии // Вестник МГУ. № 5. С. 34–51
- Валашко М.Г.* О роли морской воды в формировании химического состава природных вод осадочной толщи // Геохимия. 1962. № 2. С. 99–104.
- Валашко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. и др.* Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М.: Наука, 1965. 160 с.
- Вартамян Г.С., Тесля А.З., Егоян В.А.* О глубинных гидрогеохимических исследованиях в условиях Кривого Рога // Разведка и охрана недр. 1970. № 7. С. 54–56.
- Варшал Г.М.* Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. 1994. ГЕОХИ РАН. 64 с.
- Варшал Г.М., Буачидзе Н.С.* Исследование сосуществования форм ртути (II) в поверхностных водах // ЖАХ. 1983. № 12. С. 2155–2167.
- Величкин В.И.* Подземное захоронение радиоактивных отходов, состояние и перспективы // Минеральное сырье. 2002. № 13. С. 285–302.
- 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.
- Вернадский В.И.* История природных вод. Избр. сочинения. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.

- Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
- Виноградов А.П.* Иод в морских илах // Тр. Биогеохимической Лаборатории АН СССР, 1939. Т. 5. С. 19–32.
- Виноградов А.П.* О хлор-бромном коэффициенте подземных вод // Докл. АН СССР. 1944. Т. 44. № 2. С. 74–77.
- Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
- Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород / Под ред. А.Е. Бабинец.* Киев: Наук. думка. 1974. 319 с.
- Вовк И.Ф.* Рассолы кристаллического фундамента щитов. Киев: Наук. думка. 1982. 164 с.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г.* Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. 280 с.
- Волков С.Н.* Изменение валентного состояния хрома при техногенезе геосистем // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 5. С. 660–663
- Волков С.Н.* Геохимия кадмия в урбанизированной среде и проблемы изменения состояния металлов при урбанизации: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: ИМГРЭ. 2001.
- Ворошилов Ю.И.* Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна М.: Недра, 1972. 95 с.
- Гавич И.К.* Теория и практика применения моделирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1980. 358 с.
- Гарреле Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: МИР, 1968. 368 с.
- Гаськова О.Л.* Геохимические особенности и физико-химические параметры гипергенных процессов в зонах техногенеза: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук ИМГ СО РАН. 2005. 267 с.
- Гаськова О.Л.* Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов // Геохимия, 2009. № 6. С. 646–659.
- Германов А.И.* О возможном участии органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного магматизма // Тр. Лаб. вулканологии. 1961. Вып. 19. С. 165–182.
- Германов А.И., Волков Г.А., Лисицын А.К.* и др. Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод // Геохимия. 1959. № 3. С. 259–263.
- Германов А.И., Паителев В.М., Швец В.М.* Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод М.: Недра, 1975. 135 с.
- Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования / Под ред. А.И. Перельмана.* М.: Атомиздат, 1980. 270 с.
- Гидрогеология Азии / Под ред. Н.А. Маринова.* М.: Недра, 1974. 575 с.
- Гидрогеология Европы / Под ред. Н.А. Маринова, И.Н. Толстихина.* М.: Недра, 1989. 535 с. (Т. 1) и 237 с (Т. 2).
- Гидрогеология СССР. Т. 1–45.* М.: Недра, 1966–1972.
- Гидрогеология СССР. Сводный том. Вып. 3. Ресурсы подземных вод СССР.* М.: Недра, 1977. 280 с.
- Гидрогеохимические исследования (зона гипергенеза) / Под ред. И.К. Зайцева.* М.: Недра, 1985. 252 с.
- Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород / Под ред. Н.Н. Веригина.* М.: Недра, 1977. 271 с.
- Голева Г.А.* Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М.: Недра, 1968. 291 с.
- Гольдберг В.М., Газда С.* Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984. 262 с.
- Гольдберг В.М., Скворцов Н.П.* Проницаемость и фильтрация в глинах. М.: Недра, 1986. 160 с.
- Галубев В.С., Гарибянц А.А.* Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968. 191 с.
- Грабованков В.А., Рубейкин В.З., Самсонов Б.Г.* и др. Формирование и строение ореолов рассеяния вещества в подземных водах. М.: Недра, 1977
- Грейсер Е.А., Козлов В.В., Павлов А.Н.* Рассолы в кристаллических породах Балтийского щита // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1970. № 3. С. 141–147.
- Григорьев Н.А.* Бериллий в экзогенном цикле. М.: Наука, 1978. 163 с.
- Грим Р.Е.* Минералогия глины. М.: ИЛ, 1959. 452 с.
- Гричук Д.В.* Экспериментальные исследования метаморфизации иловых вод морских осадков при сульфат-редукции: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1976. 31 с.
- Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
- Гуревич А.Е., Капченко Л.Н., Кругликов Н.М.* Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 272 с.
- Гуцало Л.К.* Формирование подземных вод и газов земной коры по изотопным данным: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Санкт-Петербург. СПбГИ, 1997. 98 с.

- Гуцало Л.К., Крайнов С.Р., Койнов И.М., Ярынич О.А. Генезис и формирование карбонатной системы минеральных вод Советских Карпат (по изотопному составу углерода) // Геохимия. 1982. № 10. С. 1481–1497.
- Дементьев С.Ю. Основные проблемы инженерно-геологического и экологического изучения участков размещения полигонов захоронения ТБО и пути их решения: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: МГГА, 2000.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984. 158 с.
- Дину М.И. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава // Водные ресурсы. 2011. Т. 37. № 1. С. 65–69.
- Добровольский Е.В., Дорофей Е.Н. Основные кинетические константы гидрогеохимических процессов. Киев: ИГН АН УССР, 1988. 55 с.
- Добровольский Е.В., Лялько В.И. Динамика формирования фторидной составляющей химического состава подземных вод: модель влияния кинетических и фильтрационных факторов // Геохимия. 1983. № 7. С. 1050–1065.
- Дорогокупец П.И., Картов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
- Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: МИР, 1985. 440 с.
- Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические равновесия в системах S-H₂O, Se-H₂O, Te-H₂O в интервале температур 25–300°C и их геохимические интерпретации // Геохимия. 1968. № 7. С. 1358–1375.
- Дубинчук В.А., Поляков В.А. Техногенная радиоактивность // Экогеология России. М.: Геоинформмарк, 2000. С. 208–222.
- Дунаева А. Н. Физико-химическое моделирование сорбции радионуклидов (¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr) в системе "природные воды – глинистые минералы": Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 2001. 24 с.
- Ежов Ю.А. О химической инверсии в подземной гидросфере // Советская геология. 1978. № 12. С. 132–136.
- Ежов Ю.А. Закономерности распространения химической инверсии в подземной гидросфере // Советская геология. 1981. № 1. С. 106–112.
- Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. М.: Изд-во МГУ, 1971. 383 с.
- Заводнов С.С. Карбонатное и сульфидное равновесия в минеральных водах. Л.: Гидрометсондат, 1965. 120 с.
- Зайнуллин Х.Н., Абдрахманов Р.Ф., Савичев Н.А. Утилизация промышленных и бытовых отходов. Уфа: УНЦ РАН, 1997. 235 с.
- Зайцев И.К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР // Булл. ВСЕГЕИ. 1958. С. 123–137.
- Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР. Л.: Недра, 1986. 239 с.
- Зайцев И.К., Толстихин Н.И. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР. М.: Недра, 1972. 280 с.
- Затенацкая Н.П. Поровые воды осадочных пород. М.: Наука, 1974. 158 с.
- Зверев В.П. Гидрогеохимические исследования системы гипсы – подземные воды. М.: Наука, 1967. 99 с.
- Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир, 2006. 256 с.
- Зверев В.П. Вода в Земле. М.: Научный мир, 2009. 252 с.
- Зверев В.П. Подземная гидросфера. Проблемы фундаментальной гидрогеологии... М.: Научный мир, 2011. 260 с.
- Здановский А.Б. Галургия. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 527 с.
- Зекцер И.С. Подземные воды как компонент окружающей среды. М.: Научный мир, 2001. 328 с.
- Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. М.: Изд-во МГУ, 1969. 175 с.
- Злочевская Р.И., Дивисилова В.И. О взаимодействии глин с растворами электролитов в процессе набухания // Связанная вода в дисперсных системах / Под ред. В.Ф.Киселева. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 2. С. 43–65.
- Злочевская Р.И. Жидкий компонент // Теоретические основы инженерной геологии. Физ.-хим. основы / Под ред. Е.М. Сергеева. М.: Наука, 1985. С. 20–26.
- Злочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. М.: Изд-во МГУ, 1988. 177 с.
- Зорькин Л.М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1973. 224 с.
- Зорькин Л.М., Старобинец И.С., Стадник Е.В. Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1984. 248 с.
- Иванов В.В. Основные критерии оценки химического состава минеральных вод. М.: Центр. совет по управл. курортами профсоюзам, 1982. 82 с.
- Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. 167 с.
- Иванов М.В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М.: Наука, 1964. 368 с.
- Иванов М.В. Биогеохимия серы // Геохимия и минералогия серы. М.: Наука, 1972. С. 16–28.
- ИВТАНТЕРМО. Таблицы термодинамических свойств индивидуальных веществ на магнитной ленте. Банк данных ИВТАНТЕРМО. М., 1983.

- Игнатович Н.К.* Гидрогеология Русской платформы. М.: Госгеолтехиздат, 1948. 333 с.
- Каменский Г.Н.* Вопросы формирования подземных вод // Тр. ЛГГП. 1958. Т. 16. С. 7–16.
- Капченко Л.Н.* О формировании минеральных вод типа "Лугела-Окуми" // Геохимия, 1966. № 7. С. 878–882.
- Капченко Л.Н.* Связь нефти, рассолов и соли в земной коре. Л.: Недра, 1974. 182 с.
- Капченко Л.Н.* Генезис подземных вод рассолов максимальной минерализации // Тр. ВНИИГРИ. Вып. 396. 1977. С. 7–18.
- Капченко Л.Н.* Гидрогеологические основы теории нефтегазоаккумуляции. Л.: Недра, 1983. 284 с.
- Карцев А.А.* Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1972. 280 с.
- Карпатьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
- Карпатьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
- Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Химическая термодинамика в геохимии и петрологии. Иркутск: Изд. СО АН СССР, 1971. 385 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Артименко М.В.* и др. Термодинамическое моделирование геологических систем методами выпуклого программирования в условиях неопределенности // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 7. С. 971–988.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А.* и др. Решение трех обратных физико-химических задач в формулировке выпуклого программирования // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск: НТЛ, 2000. С. 26–29.
- Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
- Кафаров В.В.* Основы массопереноса. М.: Высшая школа, 1972. 494 с.
- Келивидзе В.И., Краснушкин А.В.* Подвижность воды на поверхности глинистых минералов по данным ЯМР ^{17}O // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 2. С. 388–389.
- Киряхин А.В., Киряхин В.А., Манухин Ю.Ф.* Гидрогеология вулканогенов. Санкт-Петербург: Наука. 2010. 395 с.
- Киряхин В.А., Коротков А.И., Павлов А.Н.* Общая гидрогеология. Л.: Недра, 1988. 359 с.
- Киряхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия. М.: Недра, 1993. 384 с.
- Киряхин В.А.* Прикладная гидрогеохимия. Санкт-Петербургский государственный горный университет. СПб, 2011. 230 с.
- Киряхин В.К., Мелькановицкая С.Г., Швец В.М.* Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976. 190 с.
- Киряхин В.К., Швец В.М.* Процессы формирования иодных вод. М.: Недра, 1980. 95 с.
- Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации. М.: Минздрав РФ, 2004. 75 с.
- Ковалев В.А.* Болотные минерально-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 с.
- Ковда В.А.* Происхождение и режим засоленных почв. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 547 с.
- Козан Б.И., Названова В.А.* Промышленное использование природных континентальных минерализованных вод за рубежом // Редкие элементы. Сырье и экономика. 1974. № 10. С. 4–117.
- Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- Кокотов Ю.А., Залотарев П.П., Елкин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 282 с.
- Колодий В.В.* Гидрогеология плиоценовых отложений Западно-Туркменской нефтегазовой области. М.: Недра, 1969. 200 с.
- Колодий В.В.* Конденсационные и солюционные воды нефтяного, газоконденсатного и газовых месторождений. Киев: Наук. думка, 1975. 124 с.
- Колодий В.В.* Подземные воды нефтегазовых провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере Юга СССР). Киев: Наук. думка, 1983. 247 с.
- Колотов Б.А., Крайнов С.Р., Рубейкин В.З.* и др. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. М.: Недра, 1983. 199 с.
- Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины / Ред. Е.А. Козловский. М.: Недра, 1985. 490 с.
- Копонов В.И.* Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука. 1983. 215 с.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 111 с.
- Коротков А.И., Грейсер Е.А., Саванин В.С.* и др. Соленые воды и рассолы Балтийского щита // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 9. С. 951–954.
- Коротков А.И., Павлов А.Н.* Гидрогеохимический метод в геологии и гидрогеологии. Л.: Недра, 1971. 184 с.
- Корценштейн В.Н.* Водонапорные системы крупнейших газовых и газоконденсатных месторождений СССР. М.: Недра, 1977. 247 с.
- Корценштейн В.Н., Карасева А.П., Алешина А.К.* К вопросу о распределении мяшьяка в глубоких подземных водах Среднекаспийского артезианского бассейна // Геохимия. 1973. № 4. С. 612–617.
- Котова М.С.* Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин // Зал. Лекинград. горн. ин-та. 1965. Т. 48. Вып. 2. С. 88–92.

- Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с.
- Крайнов С.Р.* Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США // Геохимия. 1993. № 5. С. 685–696.
- Крайнов С.Р.* Геохимико-экологическое изучение подземных вод в США // Геохимия. 1994. № 7. С. 1052–1075.
- Крайнов С.Р.* Анализ соответствия результатов термодинамического моделирования формирования химического состава подземных вод реальным геохимическим свойствам этих вод (Обзор возможностей, погрешностей и проблемы) // Геохимия. 1997. № 7. С. 730–749.
- Крайнов С.Р.* Геохимические модели формирования качества подземных вод (обзор возможностей и ограничений) // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 3. С. 322–334.
- Крайнов С.Р.* Компьютерное моделирование процессов формирования химического состава подземных вод // Разведка и охрана недр. 1999. № 12. С. 10–16.
- Крайнов С.Р., Белоусова А.П., Рыженко Б.Н.* Геохимические системы формирования высококарбонатных щелочных подземных вод в верхних водоносных горизонтах // Геохимия. 2001. № 12. С. 1151–1164.
- Крайнов С.Р., Белоусова А.П., Рыженко Б.Н., Саламин Г.А.* Генезис щелочных карбонатных загрязненных подземных вод в районах нефтегазовых месторождений // Геохимия. 1999. № 3. С. 289–301.
- Крайнов С.Р., Волков Г.А., Петрова Н.Г.* Геохимия сурьмы в углекислых водах Карпат (в связи с низкотемпературным рудообразованием) // Геохимия. 1979. № 10. С. 1488–1498.
- Крайнов С.Р., Волков Г.А., Петрова Н.Г., Батуриная И.В.* Мышьяк содержащие углекислые воды Кавказа (особенности распространения, химический состав) // Геохимия. 1974. № 2. С. 212–227.
- Крайнов С.Р., Гудзь З.Г., Закутин В.П.* и др. Геохимия селена в подземных водах // Геохимия. 1983. № 3. С. 359–374.
- Крайнов С.Р., Добровольский Е.В., Матвеева Л.А., Саламин Г.А.* Геохимический анализ способности подземных вод седиментационных бассейнов к образованию доломита // Геохимия. 1986. № 9. С. 1285–1302.
- Крайнов С.Р., Закутин В.П.* Геохимическая типизация загрязненных подземных вод // Советская геология. 1991. № 11. С. 78–87.
- Крайнов С.Р., Закутин В.А.* Селен и мышьяк в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. М.: ВИЭМС. Вып. 5. 1991. 56 с.
- Крайнов С.Р., Закутин В.А.* Загрязнение подземных вод в сельскохозяйственных регионах. М.: ГЕОИНФОРММАРК. 1993. Вып. 2. 88 с.
- Крайнов С.Р., Закутин В.А.* Геохимико-экологическое состояние подземных вод России // Геохимия. 1994. № 3. С. 312–329.
- Крайнов С.Р., Закутин В.П., Саламин Г.А.* Соединения азота в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. М.: ВИЭМС, 1989. 60 с.
- Крайнов С.Р., Зауташвили Б.Э., Петрова Н.Г.* и др. Условия и причины формирования углекислых бороносных вод (на примере Большого и Малого Кавказа) // Геохимия. 1978. № 5. С. 761–776.
- Крайнов С.Р., Киряхин В.К., Василькова И.В.* и др. Состояние фтора в подземных водах с околонейтральной и щелочной реакцией // Геохимия. 1978. № 1. С. 102–110.
- Крайнов С.Р., Мерьков А.Н., Петрова Н.Г., Батуриная И.В., Жарикова В.М.* О существовании в глубоких горизонтах Ловозерского массива фтор-силикатных рассолов с резкощелочной (рН 12) реакцией // Геохимия. 1969. № 7. С. 791–796.
- Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Закутин В.П.* и др. Геохимия фосфора в подземных водах с околонейтральной реакцией // Геохимия. 1993. № 4. С. 549–565.
- Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Закутин В.П.* Геохимические типы аммоний содержащих подземных вод // Геохимия. 1995. № 4. С. 553–575.
- Крайнов С.Р., Петрова Н.Г.* Фтороносные подземные воды, их геохимические особенности и влияние на биохимические процессы // Геохимия. 1976. № 10. С. 1533–1541.
- Крайнов С.Р., Петрова Н.Г., Батуриная И.В.* О геохимических особенностях и условиях формирования углекислых вод Кавказа, обогащенных литием, рубидием, цезием // Геохимия. 1973. № 3. С. 315–326.
- Крайнов С.Р., Петрова Н.Г., Ровман Г.П.* и др. Геологические условия формирования фтороносных вод Молдавии // Известия АН СССР. Серия геол. 1978. № 7. С. 139–153.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н.* Пути и способы прогностического моделирования химического состава загрязненных подземных вод // Геохимия. 1994. № 5. С. 739–754.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н.* Окислительно-восстановительные потенциал задающие системы подземных вод // Геохимия. 1992. № 4. С. 467–482.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н.* Современные проблемы изучения и моделирования миграции подземных вод и массопереноса, геохимические принципы // Геоэкология. 1995. № 3. С. 12–22.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н.* Моделирование геохимических процессов в системе гранит/вода с летучими анионными (Cl, S, C) компонентами в связи с дискуссионными вопросами геохимии термальных подземных вод // Геохимия. 1996. № 3. С. 228–241.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Анализ проблемы происхождения хлоридных подземных вод и рассолов в массивах кристаллических пород методами термодинамического моделирования геохимических процессов в системах гранит/вода // *Геохимия*. 1997. № 10. С. 1035–1057.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Анализ разрешающих возможностей прогнозных моделей техногенного изменения химического состава подземных вод, их оптимальное геохимическое содержание // *Геохимия*. 2000. № 7. С. 691–703.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Причины геохимического разнообразия углекислых вод в массивах кристаллических пород // *Водные ресурсы*. 2002. Т. 29. № 1. С. 26–38.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Белоусова А.П. Модель формирования карбонатных подземных вод. Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск: Изд. НТЛ, 2000. С. 414–419.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Павлов Ю.С. Термодинамический анализ формирования инверсионной геохимической зональности подземных вод в глубоких горизонтах нефтегазоносных структур. Причины образования высококарбонатных инверсионных вод // *Водные ресурсы*. 2003. Т. 30. № 2. С. 173–197.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Геохимические причины формирования подземных хлоридных рассолов, генерирующих стратиформные полиметаллические рудные формации // *Геохимия*. 2005. № 6. С. 634–660.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Гидродинамические и геохимические условия формирования стратиформной Zn-Pb сульфидной рудной минерализации хлоридными рассолами // *Геохимия*. 2006. № 4. С. 398–425.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Мышкосодежащие углекислые воды: геохимический и термодинамический анализ их формирования. Трансформации миграционных форм мышьяка; модели его гидрогенного сульфидного минералообразования // *Геохимия*. 2007. № 12. С. 1331–1355.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Геохимическая эволюция миграционных форм сурьмы в углекислых и термальных водах в связи с ее гидрогенным минералообразованием // *Геохимия*. 2008. № 3. С. 264–292.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Шваров Ю.В. Возможности и ограничения физико-химического моделирования на ЭВМ взаимодействий вода-порода при решении вопросов формирования химического состава подземных вод // *Геохимия*. 1983. № 9. С. 1342–1358.

Крайнов С.Р., Соболев В.И., Саламин Г.А. Железосодержащие подземные воды России, геохимические проблемы их обезжелезизания // *Разведка и охрана недр*. 2001. № 5. С. 14–20.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А. Активность воды в гидрогеохимических системах, ее влияние на образование кристаллогидратов // *Геохимия*. 1990. № 1. С. 13–25.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А., Богомолова А.А. Методические рекомендации по термодинамическому моделированию качества подземных вод. М.: ВСЕГИНГЕО, 1993. 122 с.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А., Богомолова А.А. Нейтрализация “кислых дождей” компонентами гидрогеохимических систем // *Геохимия*. 1995. № 11. С. 1616–1633.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А., Василькова И.В. и др. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонеутральной реакцией // *Геохимия*. 1982. № 3. С. 400–420.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А., Гричук Д.В. и др. Геохимия марганецсодержащих подземных вод с околонеутральной реакцией // *Геохимия*. 1986. № 6. С. 830–845.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Саламин Г.А. Влияние эксплуатации месторождений подземных вод на изменение в них концентрации фтора // *Водные ресурсы*. 2003. Т. 30. № 5. С. 531–540.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Саламин Г.А. Физико-химическое компьютерное моделирование качества подземных вод: фундаментальные основы, фтороносные воды // *Геохимия*. 2004. № 3. С. 319–321.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А., Закутин В.П. Железо в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. М.: ВИЭМС, 1987. 56 с.

Крайнов С.Р., Саламин Г.А., Закутин В.П. Окислительно-восстановительные условия трансформаций соединений азота в подземных водах (в связи с решением геохимико-экологических проблем) // *Геохимия*. 1991. № 6. С. 822–831.

Крайнов С.Р., Фойт Г.Ю., Закутин В.П. Геохимические и экологические последствия изменений химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ // *Геохимия*. 1991. № 2. С. 192–182.

Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 286 с.

Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987. 237 с.

Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1992. 463 с.

Крамаренко Л.Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение // *Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии* / Под ред А.П. Крылова. Л.: Гостоптехиздат, 1956. Вып. 18. С. 93–115.

Крамаренко Л.Е. Геохимическое поисковое значение микроорганизмов подземных вод. Л.: Недра, 1983. 181 с.

Красинцева В.В. О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород // *Проблемы гидрогеологии* / Под ред. О.К. Ланге. М.: Госгеолтехиздат, 1960. С. 287–298.

- Красинцева В.В.* Гидрогеохимия хлора и брома. М.: Наука, 1968. 195 с.
- Крюков П.А.* Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1981. 220 с.
- Крюков П.А.* Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы Кавказских минеральных вод // *Гидрогеохимические материалы*. М.: Изд-во АН СССР. Т. 14. С. 161–182.
- Кудельский А.В.* Гидрогеология и гидрогеохимия иода. Минск: Наука и техника. 1976. 216 с.
- Кудельский А.В., Козлов М.Ф.* Геохимия формирования и распространения иодо-бромных вод. Минск: Наука и техника, 1970. 141 с.
- Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликова Н.Н.* Введение в геологическую микробиологию. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 238 с.
- Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К.* Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // *Геохимия*. 1992. № 6. С. 858–870.
- Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 266 с.
- Курбанов М.К.* Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М.: Наука, 2001. 260 с.
- Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова.* М.: Химия. 1969–1973. Т. 1–2.
- Кущинир С.В.* Гидрогеохимия серных месторождений Предкарпатья. Киев.: Наук. думка, 1988. 180 с.
- Лаверов П.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. и др.* Поведение актиноидов в условиях долгосрочного хранения и захоронения отработанного ядерного топлива // *Геология рудных месторождений*. 2003. Т. 45. № 1. С. 3–23.
- Лагунова И.А.* Условия проявления и особенности формирования вод пониженной минерализации в глубоких зонах осадочных бассейнов // *Советская геология*. 1979. № 2. С. 48–62.
- Латтев Ф.Ф.* Анализ воды. М.: Гостоптехиздат, 1955. 144 с.
- Латимер В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
- Лебедев Л.М.* Современные рудообразующие гидротермы. М.: Недра, 1975. 261 с.
- Левченко В.М.* К вопросу о содообразовании в подземных водах // *Гидрохимические материалы*. 1961. Т. XXXI. 216 с.
- Летников Ф.А.* Флюидизация литосферы подвижных поясов // *Современная динамика литосферы континентов: Подвижные пояса / Под ред. Н.А. Логачева, С.С. Хромовских.* М.: Недра, 1995. С. 257–274.
- Лехов А.В.* Физико-химическая гидрогеодинамика. М.: КДУ, 2010. 500 с.
- Лиманцева О.А., Лисенков А.Б.* Насыщенность подземных вод относительно минералов водовмещающих пород // *Геохимия*. 2008. № 7. С. 734–747.
- Лиманцева О.А., Лисенков А.Б., Швец В.М., Рыженко Б.Н.* Динамика химического состава грунтовых вод в системе вода-порода в условиях мегалолиса // *Водные ресурсы*. 2006. Т. 33. № 1. С. 78–88.
- Лиманцева О.А., Махнач А.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В.* Формирование давсонитовой минерализации Заозерного месторождения (Беларусь) // *Геохимия*. 2008. № 1. С. 69–83
- Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В.* Модель формирования фтороносных вод в каменноугольных отложениях Московского артезианского бассейна // *Геохимия*. 2007. № 9. С. 981–998
- Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н.* Модель накопления стронция в водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна // *Геохимия*. 2008. № 9. С. 1008–1014
- Лисицын А.К.* Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 248 с.
- Листова Л.П., Бондаренко Г.П.* Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. М.: Наука, 1969. 183 с.
- Ломоносов И.С.* Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 165 с.
- Ламтадзе В.Д.* Роль процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод // *Тр. ЛГГП АН СССР*. 1958. № 16. С. 179–180.
- Ламтадзе В.Д.* Результаты исследования воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации // *Изв. ВУЗов, Геология и разведка*. 1959. № 9. С. 96–107.
- Лукин А.А., Букаты М.Б., Лукин А.А.* и др. Воднобаласова оценка безопасности подземного захоронения жидких радиоактивных отходов // *Подземные воды Востока России*. Тюмень. ТМД, 2009. С. 395–441.
- Лукнер Л., Шестаков В.М.* Моделирование миграции подземных вод. М.: Недра, 1986. 208 с.
- Малинин С.Д.* Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 112 с.
- Малинин С.Д., Куровская Н.А.* Экспериментальное изучение растворимости флюорита в водных растворах хлоридов натрия, кальция и их смесей при 600–800 °С, давлении 2 кбар // *Геохимия*. 1992. № 11. С. 1473–1483.
- Малинин С.Д., Куровская Н.А.* Флюидно-минеральные равновесия в системе $\text{CaF}_2(\text{кр})\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при гомогенном и гетерогенном состояниях флюидов // *Геохимия*. 1999. № 7. С. 1–9.
- Маринюв Н.А., Пасека И.П.* Трускавецкие минеральные воды. М.: Недра, 1978. 296 с.
- Матвеева Л.И.* Поровые воды осадочной толщи Припятской впадины. Минск: Наука и техника, 1973. 128 с.

- Маттсон С.* Почвенные коллоиды. М.: Сельхозгиз, 1939. 432 с.
- Мелькановицкая С.Г.* Участие ацетат-иона в формировании химического состава подземных вод // Водные ресурсы. 1978. Т. 5. № 1. С. 65–71.
- Мелькановицкая С.Г.* Органические загрязнители подземных вод и методы их исследования. М.: ВЦ-ЭМС. 1988. 55 с.
- Мельник Ю.П.* Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза. Киев: Наук. думка, 1978. 152 с.
- Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений / Под ред. И.Ю. Соколова. М.: Госгеолтехиздат, 1961.
- Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под. ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988. 254 с.
- Методы изучения и оценка ресурсов глубоких подземных вод. М.: Недра, 1986. 479 с.
- Минеральные воды СССР. Пояснительная записка к карте минеральных вод СССР масштаба 1:4 000 000. М.: ЦНИИКиФ, 1974.
- Мироненко В.А.* Динамика подземных вод. М.: Недра, 1983. 357 с.
- Мироненко М.В., Мелыхова Т.Ю., Золотов М.Ю. и др.* GEOCHEQ_M – комплекс для термодинамического и кинетического моделирования геохимических процессов в системе вода-порода-газ. Версия 2008 // Вестник ОНЗ РАН. 2008 (URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/mineral-22.pdf)
- Мироненко М.В., Золотов М.Ю.* Равновесно-кинетическая модель протекания во времени взаимодействий вода-порода // Геохимия. 2011, № 1.
- Морозов Л.И.* Нефтегазоносность зон распространения инфильтрационных вод. М.: Наука, 1980. 76 с.
- Мышьяксодержащие минеральные воды СССР. Тр.НИИ курортологии и физиотерапии. 1973. Т. 26. 145 с.
- Мухин Ю.В.* Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1965. 200 с.
- Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде. Справочное пособие. М.: Недра, 1991. 167 с.
- Наумов Г.Б.* Геохимия биосферы. М.: Издательский центр «Академия», 2010. 384 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- Никаноров А.М., Тарасов М.Г., Федоров Ю.А.* Гидрохимия и формирование подземных вод и рассолов. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 244 с.
- Никаноров А.М., Федоров Ю.Л.* Стабильные изотопы в гидрохимии. Л.: Гидрометиздат, 1988.
- Никальский Б.П., Парамонова В.И.* Законы обмена между твердой фазой и раствором // Успехи химии. 1939. Т. 8. № 10. С. 1535–1567.
- Нотаров В.Д.* Условия формирования хлоридно-натриевых вод Кривбасса // Геологический журнал. 1956. Вып.16. № 3. С. 43–51.
- Овчинников А.М.* Схема зональности минеральных вод альпийской области // Докл.АН СССР. 1947. Т. 58. № 6. С. 1129–1132.
- Овчинников А.М.* Минеральные воды. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.
- Овчинников А.М.* Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
- Озъякин В.Н.* Компьютерное моделирование гидрогеохимических процессов // Теория и методика полевых гидрогеологических исследований. СПб., 1995. С. 47–61.
- Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглингтона, Т.Дж. Мэрфи. Л.: Недра, 1974. 487 с.
- Осипов В.И., Соколов В.Н., Еремеев В.В.* Глинистые покрывки нефтяных и газовых месторождений М.: Наука, 2001. 238 с.
- Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / Под ред. С.Л. Шварцева. Новосибирск: Наука, 1982. 283 с.
- Павлов Ю.С.* Закономерности накопления редких элементов в глубоких водах и рассолах (на примере Южного Мангышлака и сопредельных районов) // Методы изучения и оценки ресурсов подземных вод глубоких горизонтов. М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. С. 18–27.
- Панова З.П.* Соленые и рассольные воды Балтийского щита (в пределах СССР) // Подземные рассолы СССР / Под ред. И.К. Зайцева. Тр. ВСЕГЕИ. Т. 246. Л.: ВСЕГЕИ, 1976. С. 98–101.
- Пантелеев И.Я.* Эссенцукские соляно-щелочные воды в системе Кавказских минеральных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 282 с.
- Панченко А.С.* Направленное изменение катионного состава рассолов соленосных отложений во времени // Изв. вузов. Геология и разведка. 1966. № 2. С. 103–106.
- Пачепский Я. А.* Математическое моделирование физико-химических процессов в почвах. М.: Наука, 1990. 188 с.
- Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1965. 272 с.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 527 с.
- Пиннекер Е.В.* Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966. 332 с.
- Питьева К.Е.* Основы региональной геохимии подземных вод. М.: Изд-во МГУ, 1969. 212 с.
- Питцнер К. С.* Термодинамическая модель плотных водных растворов // Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы). М.: МИР, 1992. С. 154–192.
- Плотникова Г.Н.* Сероводородные воды СССР. М.: Недра, 1981. 130 с.

- Погорельский Н.С.* Углекислые воды Большого района Кавказских Минеральных вод. Ставрополь, 1973. 390 с.
- Подземные рассолы СССР // Тр. ВСЕГЕИ. Т. 246. 1976. 109 с.
- Попов В.Г.* Гидрогеохимия и гидрогеодинамика Предуралья. М.: Наука, 1985. 278 с.
- Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., Тузуни И.Н.* Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере. Уфа: Башкирский научный Центр УрО РАН. 1992. 156 с.
- Поровые растворы и методы их изучения / Под ред. Г.В. Богомолова. Минск: Наука и техника, 1968. 223 с.
- Поровые растворы горных пород как среда обитания микроорганизмов. Новосибирск: Наука, 1981. 176 с.
- Посахов Е.В.* Происхождение содовых озер в природе. Л.: Гидрометеониздат, 1969. 154 с.
- Посахов Е.В.* Формирование хлоридных вод гидросферы. Л.: Гидрометеониздат, 1977. 247 с.
- Посахов Е.В.* Химическая эволюция гидросферы. Л.: Гидрометеониздат, 1981. 286 с.
- Посахов Е.В., Тамстихи Н.И.* Минеральные воды. Л.: Недра, 1977. 240 с.
- Природные изотопы гидросферы / Под ред. В.И. Ферронского. М.: Недра, 1975. 277 с.
- Проблемы поровых растворов в геологии. Минск: Наука и техника, 1973. 254 с.
- Работнова П.Л.* Роль физико-химических условий в жизнедеятельности микроорганизмов М.: Изд-во АН СССР, 1957. 236 с.
- Рафальский Р.П.* Взаимодействие раствор-порода в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1993. 240 с.
- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970.
- Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. М.: МИР, 1987. Т. 1. 588 с.; Т. 2. 631 с.
- Робинсон Р.А., Стокс Р.Г.* Растворы электродитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
- Роде А.А.* Почвенная влага. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 455 с.
- Розанов Е.П., Кузнецов С.И.* Микрофлора нефтяных месторождений. М.: Наука, 1974. 198 с.
- Розен О.М., Аббясов А.А., Мигдисов А.А., Ярошевский А.А.* Программа MINLITH для расчета минерального состава осадочных пород: достоверность результатов в применении к отложениям древних платформ // Геохимия. 2000. № 4. С. 431–444.
- Розин А.А.* Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна и их формирование. Новосибирск: Наука, 1977. 101 с.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с.
- Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: МИР, 1965. 564 с.
- Румынин В.Г.* Оценка влияния атомно-промышленного комплекса на подземные воды и смежные природные объекты (г. Сосновый бор Ленинградской области). СПб.: Государственный университет, 2003. 247 с.
- Румынин В.Г.* Геомиграционные модели в гидрогеологии. М.: Наука, 2011. 1158 с.
- Румынин В.Г., Коносовский П.К., Совадина Л.* Учет гидрогеохимических процессов в гидродинамических моделях фильтрации // Водные ресурсы. 1988. № 2. С. 59–71.
- Рыженко Б.Н., Волков В.П.* Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений // Геохимия. 1971. № 7. С. 760–773.
- Рыженко Б.Н., Малинин С.Д.* К вопросу о выполнении "правил летучести" в системах $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, $\text{CO}_2\text{-N}_2$ и $\text{CO}_2\text{-H}_2$ // Геохимия. 1971. № 8. С. 914–931.
- Рыженко Б.Н.* Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 191 с.
- Рыженко Б.Н.* Физико-химические основы гидрогеохимических и гидротермальных процессов // Геохимия. 1994. № 6. С. 825–835.
- Рыженко Б.Н.* Проблема гидротермального рудообразования. Реализация научного подхода А.П.Виноградова // Основные направления геохимии. К 100-летию со дня рождения академика А.П.Виноградова / Под ред. Э.М. Галимова. М.: Наука, 1995. С. 139–149.
- Рыженко Б.Н.* Технология прогноза качества подземных вод. 1. Eh-pH диаграммы и коэффициенты задержки при сорбции молибдена и вольфрама из водных растворов // Геохимия. 2010. № 4. С. 434–441.
- Рыженко Б.Н.* Технология прогноза качества подземных вод 2. Об использовании физико-химического компьютерного моделирования для оценки опасности загрязнения природных вод // Геохимия. 2011. № 2. С.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н.* Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем "порода-вода". I. Система "гранитоиды-вода" // Геохимия. 1996. № 5. С. 436–454.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н.* Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем "порода-вода". II. Системы "диорит(андзит)-вода" и "габбро(базальт)-вода" // Геохимия. 1997. № 12. С. 1227–1254.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н.* Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем "порода-вода". III. Системы "пироксенит-вода" и "дунит-вода" // Геохимия. 2000. № 6. С. 618–642.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В.* Флюиды земной коры: химические свойства (состав, pH, Eh) и определяющие их факторы // Петрология. 2000. Т. 8. № 6. С. 620–633.

- Рыженко Б.Н., Брызгалов О.В., Артамкина И.Ю. и др. Электростатическая модель электролитической диссоциации неорганических веществ в водных растворах // Геохимия. 1985. № 6. С. 884–890.
- Рыженко Б.Н., Брызгалов О.В., Шапкин А.И. Электролитическая диссоциация солей и оснований в водном растворе // Геохимия. 1990. № 10. С. 1461–1466.
- Рыженко Б.Н., Джамалов Р.Г., Злобина В.Л. Влияние закисления атмосферных осадков на химический баланс равновесия в подземных водах. 2. Изучение степени импактного воздействия загрязненных атмосферных осадков на различные типы водовмещающих пород в районах гумидного климата // Геохимия. 1997. № 3. С. 312–319.
- Рыженко Б.Н., Князева С.Н., Малинин С.Д., Куровская Н.А. Оценка формы растворенных частиц в системе $\text{CaF}_2(\text{кр})\text{-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 800 °С и 2 кбар методом термодинамического моделирования // Геохимия. 1994. № 4. С. 467–475.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Причины накопления и восстановительное действие водорода в гидротермальных флюидах // Геохимия. 1992. № 5. С. 611–618.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. О влиянии соотношения реагирующих масс породы и воды на формирование химического состава природных водных растворов в системах, открытых по CO_2 // Геохимия. 2000. № 8. С. 803–815.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Взаимодействия в термодинамически закрытой системе “порода-вода”-ключ к формированию хлоридных подземных вод // Геохимия. 2001. № 10. С. 1052–1082.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Физико-химические факторы формирования химического состава вод зоны гипергенеза // Геохимия. 2002. № 8. С. 1–28.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Физико-химическое компьютерное моделирование системы “порода-вода” как метод прогноза качества подземных вод // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. С. 81–86.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Генезис Pb-Zn стратиформных месторождений в карбонатных породах с гидрогеохимической точки зрения // Геохимия. 2004. № 5. С. 544–568.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Модель “порода-вода” как основа прогноза химического состава природных вод земной коры // Геохимия. 2003. № 9. С. 1002–1024.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В. Физико-химические факторы формирования химического состава природных вод (верификация модели “порода-вода” // Геохимия. 2003. № 6. С. 630–640.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Модель “порода-вода” как основа прогноза химического состава природных вод земной коры // Геохимия. 2003. № 9. С. 1002–1024.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Генезис Pb-Zn стратиформных месторождений в карбонатных породах с гидрогеохимической точки зрения // Геохимия. 2004. № 5. С. 554–568.
- Рыженко Б.Н., Куровская Н.А., Малинин С.Д. Комплексообразование в системе $\text{CaF}_2(\text{кр})\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах // Геохимия. 1999. № 12. С. 1345–1351.
- Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Лиманцева О.А. Формирование загрязнения подземных вод мышьяком // Геохимия. 2009. № 10. С. 1041–1049.
- Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Лиманцева О.А. Модель формирования загрязнения подземных вод мышьяком 2. Влияние сорбции // Геохимия. 2009. № 10. С. 1041–1049.
- Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Лиманцева О.А., Ма Тенг. Модель формирования загрязнения подземных вод мышьяком 3. Причины загрязнения // Геохимия. 2010. № 7. С. 773–778.
- Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Физико-химическое компьютерное моделирование систем “вода-порода-газы” для решения экологических проблем. 1. Геохимические основы 2. Промплощадка металлургического предприятия // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Сборник докладов. Апатиты: КНЦ РАН, 2010. Т. 1. С. 22–31.
- Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Гидрогеохимические процессы в закрытых и открытых системах “вода-порода” // Петрология. 2011 Т. 19. № 1. С. 75–82.
- Рыженко Б.Н., Шапкин А.И., Брызгалов О.В. Электролитическая диссоциация сульфатов металлов в водном растворе // Геохимия. 1985. № 4. С. 534–539.
- Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений // Геохимия. 1961. № 10. С. 869–874.
- Селецкий Ю.Б. Дегидратация глин как возможный фактор формирования изотопного состава глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1978. Т. 5. № 3. С. 148–152.
- Селецкий Ю.Б. Изотопы водорода и кислорода в выявлении природы геохимической инверсии глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1983. Т. 10. № 2. С. 117–123.
- Селецкий Ю.Б., Поляков В.А. Дегидратация: ее возможная роль в формировании изотопного состава подземных вод // Изотопия природных вод. М.: Недра, 1981. С. 30–38.
- Силади М. Геохимическая роль стандартного потенциала во взаимодействии гумусовых веществ с металлами // Геохимия. 1972. № 5. С. 618–622.
- Славянова Н.Н., Грюше П.А., Машковцев С.Ф. и др. Термы и газы Тянь-Шань. М.: Изд-во АН СССР, 1938. 280 с.
- Славянова Л.В., Галицын М.С. Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. М.: Недра, 1970. 170 с.
- Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1982. 670 с.

- Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974. 264 с.
- Смирнов С.И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений // Проблемы гидрогеологии. М.: Госгеолтехиздат, 1960. С. 277–286.
- Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.
- Собалев В.И. Новые данные о химическом составе хлоридных подземных вод Криворожского железорудного бассейна // Геохимия. 1984. № 9. С. 1364–1377.
- Соколов В.А. Геохимия природных газов. М.: Недра, 1971. 335 с.
- Соколов И.Ю. Таблицы и номограммы для расчета результатов химических анализов природных вод. М. Недра, 1974. 170 с.
- Саламин Г.А. Ионные равновесия железа в природных водах // Гидрохимические материалы 1967. Т. XLIII. С. 88–94.
- Саламин Г.А. Расчеты равновесий на основе констант устойчивости комплексных соединений, методы вычисления коэффициентов активности ионов // Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, С. 86–109.
- Саламин Г.А., Крайнов С.Р. Кислотные составляющие природных и сточных кислых вод. Моделирование процессов нейтрализации этих вод кальцитом // Геохимия. 1994. № 12. С. 1755–1776.
- Саламин Г.А., Крайнов С.Р. Кислотные составляющие природных и сточных кислых вод. Моделирование процессов нейтрализации кислых вод подземными водами // Геохимия. 1995. № 5. С. 630–651.
- Саламин Г.А., Крайнов С.Р. Компьютерное моделирование ионообменных процессов для решения гидрогеохимических задач // Геохимия. 2004. № 2. С. 196–211.
- Саламин Г.А., Крайнов С.Р. Щелочные составляющие природных и сточных щелочных вод, геохимические процессы их нейтрализации кислыми и околонеутральными подземными водами // Геохимия. 1998. № 2. С. 183–201.
- Саламин Г.А., Крайнов С.Р. Геохимические условия приложения расширенного уравнения Дэвиса для расчета коэффициентов активности ионов в рассолах // Геохимия. 2000. № 5. С. 510–515.
- Сонненфельд П. Рассолы и эвапориты. М.: Мир, 1988. 479 с.
- Состав и свойства минеральной воды "Нафтуса" / Под ред. Б.Е. Есипенко. Киев: Наук. думка, 1978. 157 с.
- Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 420 с.
- Справочник по подземным водам нефтяных и газовых месторождений Северного Кавказа / Под ред. А.М. Никанорова, М.В. Мирошникова. Орджоникидзе, 1970. 258 с.
- Старостин В.И., Игнатов П.А. Геология полезных ископаемых. М.: МГУ, 1997. 304 с.
- Стачук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 209 с.
- Сулин В.А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Л.: Госоптехиздат. 1946. 96 с.
- Сулин В.А. Гидрогеология нефтяных месторождений. Л.: Госоптехиздат, 1948. 480 с.
- Сульфидные воды СССР. Тр. НИИ курортологии и физиотерапии. Т. XXXIII. М.: 1977. 258 с.
- Сувярко В.Г. Геохимические особенности подземных вод Донбасса // Геохимия. 1988. № 5. С. 733–747.
- Сувярко В.Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук, 1995. 30 с.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах Киев: Наук. думка, 1975. 350 с.
- Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Вып. 1–10. 1965–1979.
- Термодинамическое моделирование в геологии. М.: Мир, 1992. 532 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. 1962. Т. 1–2.
- Техногенные процессы в подземных водах / Под ред. И.К. Гавич. М.: Научный мир, 2003. 248 с.
- Токарев А.Н., Куцель Е.А., Попова Т.П. и др. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. М.: Недра, 1975. 255 с.
- Токарев А.И., Щербаков А.В. Радиогидрогеология. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 263 с.
- Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. М.: Наука, 1982. 133 с.
- Трушин Б.В. Формирование загрязненные подземных вод на участках коммунальных свалок московского региона. Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук, 1994. М.: МГУ.
- Тютюнова Ф.И. Физико-химические процессы в подземных водах. М.: Наука, 1976. 127 с.
- Тутубалин А.В., Гричук Д.В. Комбинированная гидродинамическая и термодинамическая модель конвективной гидротермальной системы. 1. Маркерный метод моделирования // Геохимия. 1997. № 11. С. 1100–1114.
- Тутубалин А.В., Гричук Д.В. Комбинированная гидродинамическая и термодинамическая модель конвективной гидротермальной системы. 2. Автосмещение растворов // Геохимия. 1997. № 12. С. 1208–1220.
- Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
- Файф У., Прайс Н., Тампсон А. Флюиды в земной коре. М.: МИГ, 1981. 438 с.

- Ферронский В.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009. 632 с.
- Федоров Л.А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
- Федоров Ю.А.* Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: Центр "Истина", 1999. 370 с.
- Фивег М.П.* Геологическая характеристика калийных бассейнов СССР. М.: НИИТЭХИМ, 1975. 38 с.
- Фрид Ж.* Загрязнение подземных вод. М.: Недра, 1981.
- Хардер Г.* Геохимия бора. М.: Недра, 1985. 136 с.
- Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: ИЛ, 1952. 628 с.
- Хельгесон Г.К.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: МИР, 1982. 183 с.
- Хельгесон Г.* Массообмен между минералами и гидротермальными растворами // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: МИР, 1982. С. 451–480.
- Химия окружающей среды / Под ред. Дж. Бокрис.* М.: Химия, 1982. 672 с.
- Хитаров Н.И.* Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях // Геохимия. 1957. № 6. С. 481–492.
- Хитаров Н.И., Муликовская Е.П.* К геохимии рудничных вод сульфидных месторождений // Проблемы советской геологии. 1935. № 8. С. 37–40.
- Ходаковский И.Л.* О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах // Геохимия. 1966. № 8. С. 960–971.
- Хорн Р.* Морская химия. М.: МИР, 1972. 398 с.
- Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. Санкт-Петербург: Наука, 2003. 262 с.
- Челищев Н.Ф.* Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 203 с.
- Челноков Г.А., Харитонова Н.А.* Углекислые минеральные воды Юга Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
- Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н.* и др. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 160 с.
- Чудаев О.В.* Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
- Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.
- Шваров Ю.В.* Расчет равновесного состояния в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1224–1226.
- Шваров Ю.В.* Расчет равновесного состава гидрогеохимических систем методом минимизации свободной энергии // Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. С. 109–154.
- Шваров Ю.В.* Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
- Шваров Ю.В.* HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемое Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 890–897.
- Шварцев С.Л.* Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа (в связи с формированием последних) // Геология и геофизика. 1973. № 6. С. 23–30.
- Шварцев С.Л.* О некоторых вопросах эволюции объема и состава инфильтрационных подземных вод в алюмосиликатных породах // Геохимия. 1975. № 6. С. 905–917.
- Шварцев С.Л.* Взаимодействия воды с алюмосиликатными горными породами // Геология и геофизика. 1991. № 12. С. 16–50.
- Шварцев С.Л.* Водород как результат эволюции развития системы "вода-порода-газ-органическое вещество" в нефтегазоносных бассейнах // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 5. С. 677–679.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
- Шварцев С.Л.* Геохимические и изотопные данные о взаимодействиях крепких рассолов с горными породами в Тунгусском бассейне // Докл. РАН, 2000. Т. 370. № 4. С. 516–519.
- Швец В.М.* Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 192 с.
- Швец В.М., Кирихин В.К.* Органические вещества в минеральных водах // Бюл. МОИП. геол. Т. XLIX (6). 1974. С. 83–96.
- Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 226 с.
- Шишкина О.В., Павлова А.Г., Быкова В.С.* Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М.: Наука, 1969. 120 с.
- Щербаков А.В.* Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере // Советская геология. 1956. № 56. С. 72–82.
- Щербаков А.В., Князева И.Л.* Основные черты гидрогеологии Криворожского железорудного бассейна // Тр. ВСЕГИНГЕО. 1957. Т. 15. С. 3–16.
- Щербаков А.В., Козлова Н.Д., Смирнова Г.Н.* Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 219 с.
- Щербина В.В.* Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза // Геохимия. 1956. № 5. С. 54–60.
- Щербина В.В.* Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 296 с.

- Уайт Д. Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения // Проблемы рудных месторождений. М.: МИР, 1970. С. 94–149.
- Удодов П.А., Шварцев С.л., Розов Н.М. и др. Методическое руководство по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений М.: Недра, 1973.
- Уир Дж.Х. Модели растворимости минералов в концентрированных рассолах и их приложение к полевым наблюдениям // Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы). М.: МИР, 1992. С. 154–192.
- Эзрахи А.А. Методы переработки и анализ соляного сырья // Тр. ВНИИ Галургии. 1959. № 36. С. 37.
- Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометиздат, 1975. 280 с.
- Эллис А. Химия некоторых исследованных геотермальных систем // Геохимия гидротермальных рудных месторождений / Под ред. Х. Барнса. М.: МИР, 1970. С. 389–427.
- Эллис А. Исследованные геотермальные системы // Геохимия гидротермальных рудных месторождений / Под ред. Х. Барнса. М.: МИР, 1982. С. 497–534.
- Экология России. Т. 1. Европейская часть. М.: Геоинформарк, 2000. 300 с.
- Ярошевский А.А. Распространенность химических элементов в земной коре // Геохимия. 2006. № 1. С. 54–62.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 229 с.
- Яцмирский К.Б. К определению понятия "комплексное соединение" // ЖНХ. 1967. Т. 12. № 11. С. 3226–3227.
- Akinfiyev N.N. A low-parameter description of aqueous nonelectrolytes in wide range of parameters of state. *Geochem. Intern.* 2000. Supp. 2. P. S. 214–S2.
- Allison J.D., Allison T.L. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. EPA/600/R-05/074. 2005.
- Alpers C.N., Nordstrom D.K., Ball J.W. Solubility of jarosite solid solution precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, CA // *USA Sci. Geol. Bull.* Vol. 42. N4. P. 281–298.
- Ball J., Nordstrom D.K., Zachman D. WATEQ 4F: A personal computer Fortran translation of geochemical model WATEQ 2 with revised data base. USGS Open File Report. 87–50. 1987. 108 p.
- Barber L.B., Thurman E.M., Schroeder M.P., Leblanc D.R. Long-term fate of organic micropollutants in sewage contaminated groundwater // *Environm. Sci. Technol.* 1988. V. 22, N 2. P. 205–211.
- Barselona M.J., Holm T.R., Schock R., George G.K. Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation – reduction conditions // *Water. Resources Res.* 1989. Vol. 25, N 5. P. 991–1003.
- Battiesby N.S. A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment // *Chemosphere.* 1990. Vol. 21, N 10–11. P. 1243–1284.
- Belousova A.P., Krainov S.R., Ryzhenko B.N. Evolution of groundwater chemical composition under human activity in an oilfield // *Environmental Geology.* 1998. Vol. 38, N 1. P. 34.
- Berner R.A., Morse I.W. Dissolution kinetic of calcium carbonate in sea water. IV. Theory of calcite dissolution // *Amer. J. Sci.* 1974. Vol. 274. P. 108–134.
- Borden R., Bedient P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation. 1. // *Water Resources Research.* 1986. Vol. 22, N 13. P. 1973–1982.
- Borden R., Bedient P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation. II Field application // *Water Resources Research.* 1986. Vol. 22, N 13. P. 1983–1990.
- Borden R., Bedient P.B., Lee M.D. et al. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation // *Water Resources Research.* 1973. Vol. 9, N 1. P. 194–210.
- Borden R., Bedient P.B., Lee M.D. et al. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation. 2. Field application // *Water Resources Research.* 1973. Vol. 22, N 13. P. 1983–1990.
- Brantley S.L. Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient condition // *Treatise on Geochemistry.* Elsevier. 2003. Vol. 5.03. P. 73–117.
- Brantley S.L., Kubicki J.D., White A.F. (Eds) Kinetics of water-rock interaction. Springer, New York, 2008. 840 p.
- Bredehoeft J.D., Pinder G.F. Mass transport in flowing groundwater // *Water Resources Research.* 1973. Vol. 9, N 1. P. 194–210.
- Brookins D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry. N.Y.: Springer, 1987. 180 p.
- Brunland K.W., Lohan M.C. Controls of trace metals in Seawater // *Treatise on geochemistry.* V.6. Oceans and marine geochemistry. Chapter 6.02, P. 25–26. Elsevier. 2003.
- Burst J.F. Diagenesis of Gulf Coast clay sediments and its possible to petroleum migration // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 1969. Vol. 53, N 1. P. 73–93.
- Cederberg G.A. TRANQL: A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. Ph.D. Thesis. Stanford, 1985.
- Chada I.G., Pessoa M.D., Sinclair W.C. Hydrogeology of the Upper Caribarive basin, Permanbuco, Brasil. USGS Water Supply Paper 1966. Paper 1663–E. Wash. P. 44
- Chapman B., James R.O., Jung R. et al. Modelling the transport of reacting chemical contaminants in natural waters // *Austral. J. Mar. and Freshwater Res.* 1982. Vol. 33. P. 617–628
- Chemical modelling in aqueous systems: speciation, sorption, solubility and kinetics / Ed. E.A. Jenne // *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1979. Vol. 93. 914 p.

- Christov C., Moller N.* Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. Vol. 68, N 6. P. 1309-1331.
- Complexation of trace metals in natural waters / Ed. C. Kramer and J. Duinker / The Hague. 1984. 448 p.
- Criaud A., Fouillac C.* Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du massif Central Français. I. Potential d'oxydo-reduction et component du fer // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. Vol. 50, N 4, P. 525-533.
- Dan Berggen D.* Speciation and mobilization of aluminium and cadmium in acid forest soils of S. Sweden // Species of Al, Cd and Cu in forest soil solutions: analytical methods, mobilization mechanisms and toxicity to plants. Lund: Lund University, 1990.
- Diersch H.* Finite-Element-Galerkin-Model zur Simulation zwei dimensionaler konvektiver und dispersiver Stofftransportprozesse in Boden // *Acta Hydrophysica.* 1981. B. XXVI, N 1. S. 5-44.
- Dissanayake C.B.* Metall-organic interactions in environmental pollution // *Intern. J. Environmental Studies.* 1983. Vol. 22. P. 25-42.
- Edmunds W.M., Andrews J.N., Burgess W.G.* et al. The evolution of saline and thermal ground waters in the Carmmenelis granite // *Mineral. Mag.* 1984. Vol. 48. P. 407-424.
- Edmunds W.M., Kay R.L., McCartney R.A.* Origin of saline ground waters in the Carmmenelis granite: Natural processes and reactions during Hot Dry Rock reservoir insulation // *Chem. Geol.* 1985. Vol. 49. P. 287-301.
- Edmunds W.M., Kay R.L., Miles D.L., Cook J.M.* The origin of saline ground waters in the Carmmenelis granite, Cornwall (UK). Further evidence from minor and trace elements // *Saline water and gases in crystalline rocks* / Ed. P. Fritz and S. Frapé. Geol. Assoc. Canada Spec. Paper. Vol. 33. 1987. P. 127-143.
- Enfield C.G., Ellis R.* The movement of phosphorus in soil // *Chemical modeling and reactivity in soil systems.* Madison: ASA. 1983. P. 93-107
- Enfield C.G., Harlin C.C., Bledsoe B.E.* Comparison of five kinetics models for orthophosphate reactions in mineral soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1976. Vol. 40. P. 243-249.
- Enfield C.G., Walters D.M., Wilson J.T., Piwoni M.D.* Behavior of organic pollutants during rapid-infiltration of waste water into soil. II. Mathematical description of transport and transformation // *Hazardous Waste and Hazardous Materials.* 1986. Vol. 3, N 1. P. 57-76.
- Eugster H.P., Johnes B.F.* Behavior of major solutes during closed basin brine evolution // *Amer. J. Sci.* 1979. Vol. 279, N 6. P. 609-631.
- Felmy A.R., Girvin D.C., Jennes E.A.* MINTeq: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. Ada. Okl.: Environ. Res. Lab. 1989. 74 p.
- Fouillac C., Michard G., Bocquier G.* Une methode de simulation de l'evolution des profiles d'alteration // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1977. Vol. 41. P. 207-213.
- Frape S.K., Fritz P.* The chemistry and isotopic composition of saline ground waters from Sudbury basin, Ontario // *Canad. J. Earth Sci.* 1982. Vol. 19. P. 645-661.
- Frape S.K., Fritz P.* Geochemical trends for ground waters from the Canadian Shield // *Saline water and gases in crystalline rocks* / Ed. P. Fritz and S. Frapé. Geol. Assoc. Canada Spec. Paper. Vol. 33. P. 19-38.
- Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H.* The role of water-rock interaction in the chemical evolution of groundwater from the Canadian Shield // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. Vol. 48, N 8. P. 1617-1627.
- Friedly J.C., Rubin J.* Solute transport with multiple equilibrium-controlled or kinetically controlled chemical reactions // *Water Resources Research.* 1992. Vol. 28, N 7. P. 1915-1953.
- Fritz P.* Etude thermodynamique et simulation des reactions entre mineraux et solutions. Application a la geochemie des alterations et des eaux continentales // *Memoire des Sciences Geologiques.* Strasbourg 1975, N 41. 152 p.
- Fritz P., Frapé S.K.* Saline groundwaters in the Canadian Shield - A first overview // *Chem. Geol.* 1982. Vol. 36. P. 179-190.
- Fuge R.* Water soluble chlorine in granite rocks // *Chem. Geology.* 1979. Vol. 25, N 1/2. P. 169-174.
- Garrels R.* Mineral Equilibrium. At low temperature and pressure. N.Y.: Harper. 1960. 306 p.
- Gascoyne M., Davison G.c., Ross J.D., Pearson R.* Saline ground waters and brines in plutons in the Canadian Shield // *Saline water and gases in crystalline rocks* / Ed. P. Fritz and S. Frapé. Geol. Assoc. Canada Spec. Paper. 1987. Vol. 33. P. 53-68.
- Glynn P.D., Engesgaard P., Kipp K.L.* Use and limitations of geochemical transport codes at a site of groundwater contamination by acidic waste waters // *The Second Symposium on Environment Geochemistry.* Abstracts. Uppsala, 1991. P. 90.
- Goldberg D., Koide M., Schmitt R.A., Smith R.H.* Rare-earth distribution in Marine environment // *J. Geophys. Res.* 1963. Vol. 63, N 14. P. 4209.
- Goode D.J., Konikov L.F.* Modification of a method-of characteristics solute transport model to incorporate decay and equilibrium-controlled sorption or ion exchange. USGS WRI Report 89-4030. Reston: USGS. 1989. 65 p.
- Grischek T., Nestler W.* Urban groundwater in Dresden, Germany // *Hydrogeol. Journal.* 1996. Vol. 4, N 1. P. 48-63.

Groundwater modeling. An overview and status report. Indianapolis: International Groundwater Modeling Center. 1988. 260 p.

Haar L., Gallagher J.S., Kell G.S. NBS/NRC steam tables: thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid state of water in SI units. Hemisphere Publications. 1984.

Hardie I.A., Eugster H.P. The evolution of closed-basin brines // Mineral. Soc. Amer. Spec. Publ. 1970. Vol. 3. P. 279-290.

Harvie C.E., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system from zero to high concentration and 25 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. P. 981-997.

Harvie C.E., Moller N., Weare J.H. The prediction of mineral solubility in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength and 25 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48, N P. 723-751.

Helgeson H.C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. Vol. 32, N 8. P. 853-877.

Helgeson H., Bronn T.H., Leeper R.H. Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibrium in geologic systems involving aqueous phase at one atmosphere and 0-300 °C San Francisco: Freeman Copper and Co. 1969.

Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperature. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent // Amer. J. Sci. 1974. Vol. 274, N 10. P. 1089-1198.

Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperature. II. Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties // Amer. J. Sci. 1974. Vol. 274, N 10. P. 1199-1261.

Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperature. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution // Amer. J. Sci. 1976. Vol. 276, N 2. P. 97-240.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperature. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 5 kb and 600 °C // Amer. J. Sci. 1981. Vol. 281, N 10. P. 1241-1516.

Hem J.D. Study and interpretation on the chemical characteristics of natural waters. USGS Water-Supply Paper. 1970. Vol. 1473.

Holland T., Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest // J. Metamorphic Petrology. 1998. V.16. № 3. P. 309-343.

HYDROGEOCHEM2. Scientific software group. Washington, D.C. 2000. 43 p.

Iglesias E.R., Weres O. Theoretical studies of Cerro Priets brines chemical equilibria // Geothermics. 1981. Vol. 10. P. 239-244.

Johnson J.W., Norton D. Critical phenomena in hydrothermal systems: State, thermodynamic, elastic, and transport properties of H₂O in critical region // Amer. J. Sci. 1991. Vol. 291, N 10. P. 541-648.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000 °C // Computers and Geosciences. 1992. Vol. 18, N 7. P. 899-947.

Kamineni D.C. Halogen-bearing minerals in plutonic rocks: A possible source of chlorine in saline ground waters in Canadian Shield // Saline water and gases in crystalline rocks / Ed. P. Fritz and S. Frapce. Geol. Assoc. Canada Spec. Pape. 1987. Vol. 33. P. 69-79.

Kelly W.C., Rye R., Livnat A. Saline minewaters of Keweenaw Peninsula, Northern Michigan. Their nature, origin and relation to similar deep waters in precambrian crystalline rocks of Canadian Shield // Amer. J. Sci. 1986. Vol. 286, N 4. P. 281-308.

Kinetics of geochemical processes. Review in Mineralogy. V.8. 1981. 398 p.

Kinzelbach W. Chemische Reaktionen // Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen in Grundwasser. Munchen, 1992. P. 53-77.

Kharaka J.K., Barnes J. SOLMNEQ. Solution-mineral equilibrium computations. NTIS Tech. Rep. PB214-899. Springfield. 82 p.

Kharaka J.K., Mariner R.H. Solution-mineral equilibrium in natural water rock systems. 2-nd intern. Symp. On water-rock interaction. Strasbourg. 1977. P. 66-75.

Konikov L.F. Flow and transport problems in groundwater systems // International Conference on N, P and organic Matter Copenhagen, 1991. P. 57-66.

Konikov L.F., Bredehoeft J.D. Modeling of flow and chemical quality changes in an irrigated stream-aquifer system // Water Resources Research. 1974. Vol. 10, N 3. P. 546-562.

Kraynov S.R., Ryzhenko B.N. A thermodynamic geochemical model describing the formation of chloride, carbonate, and sulfate waters in crystalline massifs and the causes of geochemical zoning of these waters // Geochem. Intern. 2000. Vol. 38. Suppl. 2. P. S173-S185.

Krumgalz B.S., Millero F.J. Physicochemical study of Dead Sea waters. 1. Activity coefficients of major ions in Dead Sea water // Marine Chem. 1982. Vol. 11. P. 209-222.

- Lasaga A.C.* Rate laws of chemical reactions // Review in Mineralogy. 1981. Vol. 8. P. 1–68.
- Lensing H.J., Herrling B.* Numerical simulation of slow, microbially catalized redox reactions in the subsurface flow path. IAHS Publ. 1994, N 220. P. 151–159.
- Lerman A.* Migration processes and chemical reactions in interstitial waters // The Sea. 1977. Vol. 6. P. 695–737.
- Lindber R.D., Runnels D.D.* Groundwater redox reactions: An analysis of equilibrium state, applied to Eh measurements and geochemical modeling // Science. 1984. Vol. 225. P. 925–927.
- Lahermo P.W., Lampen P.H.* Brackish and saline ground waters in Finland // Saline water and gases in crystalline rocks / Ed. P. Fritz and S. Frapce. Geol Assoc. Canada Spec. Paper. Vol. 33. P. 103–109.
- Lindewald H.* Saline groundwater in Sweden // Intruded and relict groundwater of marine origin. Seventh Salt Water Intrusion Mtg., 1981. P. 24–32.
- Macioszczyk A.* Hydrogeochemia. Warszawa, 1987. 810 c.
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B.* Groundwater Geochemistry. Springer. 2005. 200 p.
- Mattigod S.V., Sposito G.* Chemical modeling of trace metal equilibria in contaminated soil solutions using computer program GEOCHEM // Chemical modeling in aqueous systems. Amer.Chem.Soc. Symp. Ser. Vol. 93. Wash. 1979. P. 837–856.
- Millero F.J.* The activity of metal ions at high ionic strengths // Complexation of trace metals in natural waters. 1984. P. 187–200.
- Millero F.J., Byrne R.H.* Use of Pitzer's equations to determine the media effect on the formation of lead-chloro-complexes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48. P. 1145–1150.
- Milde G., Kerndorf H., Schleyer R, Voigt H.J.* Zur Bewertung hydrogeologischer Barrieren – Welche Möglichkeiten bietet der Grosranm Berlin. Berlin: Wirtschafts Symp. 1990. 27 p.
- Mironenko M.V., Spasennykh M. Yu.* The Cascade of Reservoirs of the "Mayak" Plant. Case History and the First Version of Computer Simulation. Lawrence Berkely Laboratory. 1994.
- Nakayama F.S.* Evaluation of the sodium-calcium exchange constants in chloride and sulfate soil systems by the associated and non-associated models // Soil Sci. 1975. V. 119, N 6. P. 405–410.
- Nordstrom D.K.* Hydrogeochemical interpretation of the groundwater at the Hastholmen Site, Finland. Nuclear Waste Comission of Finish Power Companies. 1986. Rep.VJT-86–32. P. 67.
- Nordstrom D.K., Ball J.W.* Chemical models, computer programs and metal complexation in natural waters // Complexation of trace metals in natural waters. Boston: 1984. P. 149–164.
- Nordstrom D.K., Ball J.W., Djanahoe R.J.* et al. Groundwater chemistry and water-rock interaction at Stripa // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53, N P. 1727–1740.
- Nordstrom D.K., Ball J.W., Verplanck P.L.* et al. Chemical modeling of acid waters. US Geol. Survey Project. 2010.
- Nordstrom D.K., May H.M.* Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminium species // The environment chemistry of aluminium. Boca Raton. CRC, 1989. P. 29–53.
- Nordstrom D.K., Olsson N* Fluid inclusions as a source of dissolved salts in deep granite groundwaters // Saline water and gases in crystalline rocks / Ed. P. Fritz and S. Frapce. Geol Assoc. Canada Spec. Pape. Vol. 33. P. 111–119.
- Nordstrom D.K., Parkhurst D.L., Thorstenson D.C.* Development of reaction models for groundwater systems // Geochim. et Cosmochim Acta. 1983. Vol. 47, N 4. P. 665–685.
- Nordstrom D.K., Plummer L.N., Parkhurst D.L.* et al. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous system // Chemical modeling in aqueous systems: speciation, sorption, solubility and kinetics / Ed. E.A.Jenne. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser 1979. Vol. 93. P. 857–892.
- Nordstrom D.K., Plummer L.N., Langmuir D.* et al. Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations // Amer. Chem. Soc. Symp. Series. 1990. Vol. 416. P. 398–413.
- Nordstrom D.K., Puigdomenech J.* Redox chemistry of deep groundwater in Sweden. Stockholm: Roy. Inst. Technol., 1986. 37 p.
- Oelkers E.H., Helgeson H.C.* Triple-ion anions and polynuclear complexing in supercritical electrolyte solutions // Geochim. Cosmochim Acta. 1990. Vol. 54. P. 727–738.
- Pabalan R.T., Pitzer K.S.* Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures: an the prediction of mineral solubility to high temperatures for mixtures in the system Na–K–Mg–Cl–SO₄–OH–H₂O // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. Vol. 51, N 9. P. 2429–2443.
- Paces T.* Steady-state kinetics and equilibrium between groundwater and granite rock // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol. 37, N 12. P. 217–240.
- Paces T.* Field-trip guide of Intern. Symposium on water-rock interaction. Praha: 1974. 83 p.
- Parkhurst d.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N.* PHREEQE – A computer program for geochemical calculations. Wash.(D.C.). 1980. 210 p. (USGS Water Resources Investigations. Report 80–96).
- Peters T.* Structurally incorporated and water extractable chlorine in the Boettstein granite (N.Switzerland) // Contrib. Mineral. Petrol. 1986. Vol. 94. P. 272–273.
- Pitzer K.* Thermodynamics of electrolytes. Theoretical basis and general equations // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77, N 2. P. 268–277.
- Pitzer K.* Thermodynamics of electrolytes. Effects of high-order electrostatic terms // J. Solut. Chem. 1975. Vol. 4. N 3. P. 249–265.

- Pitzer K. Thermodynamics of aqueous electrolytes at various temperatures, pressures and compositions // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1980. N 133. P. 451-466.
- Pitzer K., Mayorga J. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. N 19. P. 2300-2308.
- Piwoni M.D., Wilson J.T., Walters D.M et al. Behavior of organic pollutants during rapid-infiltration of wastewater into soil: I. Processes, definition and characterization using Microcosm // Hazardous Waste and Hazardous Materials. 1986. V.3, N . P.43-55.
- Plummer L.N. Geochemical modeling: A comparison of forward and reverse methods. Denver: USGS. 1984. 28 p.
- Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W. et al. A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. Reston: USGS.1988 (USGS Water Resources Investigation Report. 88-4153).
- Practical Handbook of Groundwater Monitoring / Ed. D. Nelsen. Michigan, Lewis Publ, 1991. 718 p.
- Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Brussels-London, 1966. 644 p.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and high temperatures. Wash. D.C.: USGS Bull. 1978, N 1456. 456 p.
- Robinson R.A., Bower V.E // Res.NBS 1965. Vol. 69A. N 4. P. 365.
- Rubin J. Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions // Water Resources Research. 1983. Vol. 19. N 5. P. 1231-1252.
- Ruotsalainen P.H., Snellman M.V. Deep ground waters in Finnish crystalline bedrocks: Boreholes with multipackers // Water-Rock Interaction. 1995. Rotterdam: Balkena. 1995. P. 389-392
- Saline waters and gases in crystalline rocks / Ed. P. Fritz, S. Frapce. Geol. Assoc. Canada Spec. Paper, 1987. Vol. 33.
- Sanford W.e., Konikov L.F. Simulation of calcite dissolution and porosity changes in saltwater mixing zones in coastal aquifer // Water Resources Research. 1989. Vol. 23. N 4. P. 655-667.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C. The equilibrium of clay minerals with seawater: exchange reactions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. Vol. 41, N 7. P. 951-960.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C. Cation-exchange characteristics of Amazon river suspended sediment and its reaction with seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43, N 5. P. 767-779.
- Schoff S.L. Origin of mineralized water in precambrian rocks of Upper Paraila basin, Brasil. US GS Water Supply Paper. 1972. 1663-H. P.38.
- Shock E.L., Helgeson H.C. Erratum to Publication of Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. Vol. 53, N 2. P. 2009-2036.
- Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressure and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53, N 12. P. 2157-2183.
- Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W. et al. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radii: Dissociation constants, and standard partial molal properties to 1000°C and 5 kbar // J.Chem Soc. Faraday Trans. 1992. Vol. 88. P. 803-826.
- Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxyde complexes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61, N 5. P. 907-950.
- Smith R.H., Martell A.E. Critical stability constants. Vol. 4. N.Y.-L.: Plenum Press, 1977. Software Bulletin. Washington D.C. 1994-1997.
- Schnitzer M., Skinner S.I.M. Organo-metalic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} - fulvic acid complexes // Soil Sci. 1966. Vol. 102, N 6. P. 361-365.
- Schnitzer M., Skinner S.I.M. Organo-metalic interactions in soils: 7. Stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} - fulvic acid complexes // Soil Sci. 1966. V.102. N6. P.361-365.
- Solodov I.N., Velichkin V.I. Omejanenko B.I. et al. Distribution and Geochemistry of Contaminated Subsurface Waters in Fissured Volcanogenic Bed Rocks of the Lake Karachai Area, Cheyabinsk, Southern Urals. Lawrence Berkeley Laboratory. 1994.
- Sposito G., Mattigod S.V. GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibrium in soil solutions and other natural water systems. UCLA. 1980. 120 p.
- Sverdrup H.U. The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Lund: Lund University Press. 1990. 246 p.
- Sverjensky D.A. Linear free energy relations for predicting dissolution rates of solids // Nature. 1992. Vol. 358. P. 310-313.
- Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61. N 7. P. 1359-1412.
- Summary of selected computer programmers developed by the US Geological Survey for simulation of groundwater flow and quality. Denver: USGS. 1994. 98 p.

Tanger IV J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes // *Amer. J. Sci.* 1988, Vol. 288, N 1. P. 19-98.

Tardy Y. Geochemie des alterations Etudes des arenas et es eaux quell-ques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg: 1969. 200 p.

Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. Denver: USGS, 1985. 497 p.

Transport and transformation of organic contaminants // *Journal Contaminant Hydrol.* 1986. Vol. 1. 243 p.

Truesdall A.H., Jones B.F. WATEQ. A computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters // *J. Res. USGS.* 1974. Vol. 2, N 2. P. 233-248.

Voigt H.Y. Hydrogeochemie. Berlin: Springer Verlag, 1990. 310 p.

Vogel T.M., Griddle C.S., McCarty P.L. Transformations of halogenated aliphatic compounds // *Environm. Sci. Technol.* 1987. Vol. 21, N 8. P. 722-736.

Turner D.R., Whitefield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure // *Geochim.Cosmochim.Acta.* 1981. Vol. 45, N 6. P. 855-881.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. The NBS Tables of thermodynamic properties - selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. Vol. 11. Suppl. N 2.

Walters R.W., Ostazeski S.A. Sorption of 2,3,7,8 - tetrachlorodibenzo-p-dioxin from water by surface soils // *Environm. Sci. Technol.* 1989. Vol. 23, N 4. P. 480-484.

Walters R.W., Yousefi Z., Tarleton A.L. et al. Assessment of the potential for transport of dioxins and co disposed materials to groundwater // EPA - 600/6-89-002. 1989. 113 p.

Wang Y., Ma T., Ryzhenko B.N., Linaniseva O.A. et al. Model for the formation of arsenic contamination in groundwater. Datung basin, China // *Geochem.Intern.* 2009. № 7. P. 757-768.

White D.E. Thermal springs and epithermal ore deposits // *Econ. Geology.* 50 Anniversary Volume. 1955. Pt. 1. P. 99-134.

White D.E. Environments of generation of some base-metal ore deposits // *Econ. Geology.* 1968. Vol. 63, N 4. P. 301-335.

White D.E., Muffler J.P., Truesdall A.H. Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems // *Econ. Geology.* 1971. Vol. 66, N 1. P. 75-97.

Wollery T.J. EQ 3NR: A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations. User's Guide and Documentation. UCRL-53414. Livermore. CA. 1983.

Wood B.J., Walther J.V. Rates of hydrothermal reactions // *Science.* 1983. Vol. 222, N 4622. P. 413-415.

Wood J.R. Thermodynamics of brine-salt equilibrium. 1. The system NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O and NaCl-MgSO₄-H₂O at 25 °C // *Geochim.Cosmochim.Acta.* 1975. Vol. 39. P. 1147-1163.

Yates S.R., Enfield C.G. Transport of dissolved substances with second-order reaction // *Water Resources Research.* 1989. Vol. 25, N 7. P. 1757-1762.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	– радиоактивность пробы
$A_{ст}$	– радиоактивность стандарта
k	– константа скорости химических реакций; ступенчатая константа нестойкости (диссоциации комплексного соединения)
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	– показатель константы равновесия ($-\lg K$)
PP	– 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
S	– энтропия; площадь
d	– плотность раствора
M	– относительная молярная (ионная) масса растворенного вещества
m	– концентрация вещества в моляльной форме
C	– концентрация вещества в молярной форме
$э$	– концентрация ионов в миллиграмм-эквивалентной форме
a	– активность вещества в растворе
γ	– коэффициент активности вещества по моляльной шкале
γ_c	– коэффициент активности вещества по молярной шкале
I	– ионная сила раствора
z	– заряд иона
r	– радиус иона; скорость химической реакции; степень пересыщения раствора по какому-либо соединению
P	– давление
P_i	– парциальное давление конкретного газа в смеси
V	– объем газа
f	– фугитивность газа
a_w	– активность воды
pH	– показатель активности ионов водорода $-\lg a_H^+$
K_w	– ионное произведение воды
F	– число Фарадея
E	– ЭДС гальванического элемента
E°	– нормальный стандартный потенциал
Eh	– 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_g – действительная скорость фильтрации
- k_Φ – коэффициент фильтрации
- H_r – градиент фильтрации
- D_K – коэффициент конвективной диффузии
- D_{K1} – коэффициент продольной конвективной диффузии
- Pe – число Пекле
- D_r – коэффициент продольной гидродисперсии
- Q – удельный поток вещества, определяемый кинетикой процессов массоотдачи и массопередачи
- q – количество сорбируемого твердой фазой вещества
- θ – изменение концентрации 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_Φ – фоновая концентрация компонента в подземной воде
- δ – относительное содержание стабильных изотопов
- λ – постоянная радиоактивного распада
- 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

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

С.Р. Крайнов (1928–2007), доктор геолого-минералогических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, действительный член Российской академии естественных наук, член Нью-Йоркской академии наук, лауреат премий АН СССР им. Ф.П. Саваренского, Правительства Российской Федерации в области науки и техники, Почетный разведчик недр, до 2003 года заведующий лабораторией гидрогеохимии ВСЕГИНГЕО. Область исследований: генетический анализ формирования химического состава подземных вод и рассолов и их геохимической зональности в глубоких гидрогеологических структурах, оценка и прогнозное моделирование качества подземных вод, геохимия и геоэкология химических элементов в подземных водах. С.Р. Крайнов – соруководитель советско-американских и советско-германских проектов по качеству подземных вод.

Б.Н. Рыженко, доктор химических наук, заведующий лабораторией моделирования гидротермальных и гидрогеохимических процессов ГЕОХИ РАН. Область исследований: гидротермальное минералообразование и рудообразование, формирование состава природных вод и гидротермальных флюидов, компьютерное моделирование геохимических процессов в системах порода–вода. Лауреат премии РАН им. А.П. Виноградова.

В.М. Швец, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, действительный член Российской академии естественных наук, лауреат премий АН СССР им. Ф.П. Саваренского, Правительства Российской Федерации в области науки и техники, лауреат Государственной премии, заведующий кафедрой гидрогеологии МГГРУ, а ранее руководитель отдела гидрогеохимии ВСЕГИНГЕО. Область исследований: происхождение химического состава подземных вод, гидрогеохимия органических веществ, загрязнение и качество подземных вод в связи с решением экологических вопросов, проблемы использования подземных вод.

S.R. Kraynov (1928–2007), D.Sc., Professor, Honored Scientist of Russian Federation, Member of Russian Natural Sciences Academy and New York Academy of Sciences, Winner of Russian Government and Russian Academy of Sciences Awards, Honorary Explorer of the Earth. S.R. Kraynov has been Head of Hydrogeochemistry Laboratory of Russian Geological Survey up to 2003. Research Field: geochemistry of trace chemical elements, formation and zoning of chemical composition of mineralized groundwater and brines in deep crustal structures, valuation and prognosis of groundwater quality. S.R. Kraynov has been coordinator of Russian-American and of Russian-German Joint Projects on groundwater quality.

B.N. Ryzhenko, D.Sc., Head of Laboratory of Hydrothermal and Hydrogeochemical Processes Modeling, Vernadsky Institute of Russian Academy of Sciences. Research Field: groundwater and hydrothermal fluid chemical composition formation, computer simulation of water-rock interactions. Winner of Russian Academy of Sciences Qward.

V.M. Shvets, D.Sc., Professor, Honored Scientist of Russian Federation, Winner of Russian State, Russian Government and Russian Academy of Sciences Awards, Chairman of Hydrogeology Chair of Moscow State Geological Prospecting University. V.M. Shvetz has worked for Russian Geological Survey up to 1968. Research Field: formation of groundwater chemical composition, organic matter hydrogeochemistry, groundwater contamination and quality, resources of ground waters.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ответственного редактора.....	5
Предисловие	7
Высказание	9

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Глава 1

Подземные воды – сложные водные растворы	15
1.1. Структура воды и ее аномальные свойства	15
1.2. Формы подземной воды в недрах	17
1.2.1. Свободные воды	19
1.2.2. Поровые воды	20
1.2.3. Связанные воды	24
1.2.4. Воды в надкритическом состоянии	28
1.3. Состав подземных вод	29
1.3.1. Неорганические (минеральные) вещества	30
1.3.2. Органические вещества	33
1.3.3. Микрофлора подземных вод	35
1.3.4. Газы	37
1.3.5. Изотопный состав	43
1.4. Термобарические условия подземной гидросферы	49
1.4.1. Температурный режим подземных вод	49
1.4.2. Пластовое давление	50
1.5. Современные методы изучения состава подземных вод	51
1.6. Классификация химического состава подземных вод	51

Глава 2

Основы приложения методов химической термодинамики к гидрогеохимическим системам	53
2.1. Основные понятия химической термодинамики	53
2.1.1. Система	53
2.1.2. Химические реакции в гидрогеохимических системах. Закон действующих масс	57
2.1.3. Термодинамические свойства веществ и компонентов растворов	63
2.1.4. Влияние температуры и давления на термодинамические свойства веществ и компонентов водного раствора	66
2.2. Особенности методов химической термодинамики, позволяющие применять их к реальным гидрогеохимическим системам	69

2.2.1. Стандартное состояние и активность компонентов гидрогеохимических систем	70
2.2.2. Летучесть газов, коэффициенты активности газовых и твердых растворов	71
2.2.3. Активность воды и компонентов водных растворов	72
2.3. Свойства реальных гидрогеохимических систем, позволяющие применять к ним методы химической термодинамики	75
2.4. Термодинамические характеристики физико-химических процессов в гидрогеохимических системах	88
2.4.1. Электростатическая диссоциация (комплексобразование)	90
2.4.2. Растворение газов - дегазация	98
2.4.3. Равновесие твердое вещество-водный раствор	100
2.4.4. Ионный обмен (сорбция-десорбция)	106
2.4.5. Окислительно-восстановительные процессы	108
2.5. Способы выражения концентраций при термодинамических расчетах в гидрогеохимии	113
2.6. Моделирование гидрогеохимических явлений и процессов, основанное на принципах химической термодинамики	114
2.6.1. Гидрогеодинамические условия приближения реальных гидрогеохимических систем к состоянию химического равновесия	115
2.6.2. Физико-химические основы термодинамического моделирования	117
2.6.3. Составление физико-химической модели гидрогеохимических явлений при поиске равновесного состава путем решения системы уравнений констант равновесий и баланса масс	119
2.6.4. Гидрогеохимические задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования	122
2.6.5. Реализация задач термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений	124
2.6.6. Сопоставление результатов термодинамического моделирования с реальным распространением компонентов в подземных водах	127
2.6.7. Ограничения методов термодинамического моделирования гидрогеохимических явлений	128
2.7. Учет гидродинамических процессов методами термодинамического моделирования	129
2.7.1. Равновесно-динамические модели	129
2.7.2. Метод проточного ступенчатого реактора (МПСР)	130
2.7.3. Равновесно-кинетическая модель	140
2.7.4. Верификация результатов равновесно-кинетического моделирования систем порода-вода	142
2.7.5. Равновесно-кинетическая динамическая модель	146

Глава 3

Миграционные формы химических элементов в подземных водах	148
3.1. Значение миграционных форм химических элементов в гидрогеохимии	148
3.2. Общие представления о миграционных формах химических элементов в подземных водах	149
3.3. Растворенные вещества подземных вод. Понятие о комплексных соединениях элементов	150
3.4. Классификация химических элементов по их вероятным растворенным формам миграции в подземных водах	157
3.5. Влияние органических веществ на миграционные формы элементов в подземных водах	166
3.6. Смешанные комплексные соединения в подземных водах	168
3.7. Влияние температуры и давления на устойчивость комплексных соединений	169
3.8. Связь миграционных форм элементов с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева	170
3.9. Методы установления миграционных форм химических элементов в подземных водах	171

Глава 4

Кислотно-щелочное и окислительно-восстановительное состояние подземных вод	174
4.1. Кислотно-щелочное состояние подземных вод	174
4.1.1. Общие физико-химические сведения	174
4.1.2. Причины изменения pH подземных вод	176
4.1.3. Пределы изменения pH подземных вод	179
4.1.4. Увеличение щелочности подземных вод в результате термодинамической откравляемости гидрогеохимических систем	179
4.2. Окислительно-восстановительное состояние подземных вод	181
4.2.1. Общие физико-химические сведения	181
4.2.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	183
4.2.3. Измерения окислительно-восстановительного потенциала	185
4.2.4. Принципы интерпретации замеров окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	186
4.2.5. Диаграммы Eh-pH	187
4.2.6. Потенциалзодиагностические системы подземных вод	191
4.2.7. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	200

Глава 5

Массоперенос в гидрогеохимических системах	203
5.1. Градиент химического потенциала как движущая сила процессов массопереноса при формировании химического состава подземных вод	204
5.2. Виды переноса вещества, влияющие на формирование химического состава подземных вод	206
5.2.1. Молекулярная диффузия	206
5.2.2. Осмос	208
5.2.3. Конвекция и конвективная диффузия	210
5.2.4. Кинетика процессов массопереноса	212
5.2.5. Уравнения массоотдачи и массопередачи	214

Глава 6

Процессы формирования химического состава каледонских вод	217
6.1. Растворение	217
6.1.1. Общие понятия о растворении и выщелачивании (экстракции)	217
6.1.2. Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение веществ	220
6.1.3. Особенности процессов растворения при формировании химического состава подземных вод	223
6.2. Кристаллизация	231
6.2.1. Определение вероятности кристаллизации веществ из подземных вод	232
6.2.2. Процессы, ведущие к формированию пересыщенных растворов в гидрогеохимических системах	234
6.2.3. Устойчивость пересыщенных подземных вод и метастабильные состояния	238
6.3. Сорбция и ионный обмен	239
6.3.1. Сорбенты и ионообменники в реальных гидрогеохимических системах	245
6.3.2. Влияние процессов комплексобразования на сорбционные и ионообменные процессы	246
6.3.3. Вертикальная зональность сорбционных и ионообменных процессов в гидрогеохимических системах	248
6.4. Биохимические процессы	249
6.4.1. Гидрогеохимические последствия деятельности микроорганизмов	249
6.4.2. Влияние деятельности микроорганизмов на окисление сульфидных минералов	250
6.4.3. Влияние деятельности микроорганизмов на процессы сульфатредукции	251
6.4.4. Влияние деятельности микроорганизмов на трансформацию миграционных форм азота	252

Глава 7

Геохимические барьеры	254
7.1. Основные виды геохимических барьеров	254
7.2. Влияние геохимических барьеров на процессы самоочищения подземных вод и их рудообразующую деятельность	260

Часть II

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Глава 8

Классические представления о формировании хлоридных рассолов в осадочных породах земной коры	263
8.1. Обоснование связи формирования хлоридных рассолов с галогенными формациями	263
8.2. Инфильтрационные хлоридные рассолы	265
8.3. Седиментогенные хлоридные рассолы	266
8.3.1. Геохимические особенности испарительного концентрирования морской воды	266
8.3.2. Геохимические преобразования первичных рассолов в ходе их последующей геохимической эволюции	270

Глава 9

Новые нетрадиционные представления о генезисе химического состава и геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов в глубоких структурах земной коры. Термодинамический анализ	276
9.1. Новые методологические принципы познания генезиса химического состава подземных минерализованных вод и рассолов в глубоких структурах земной коры	276
9.2. Генезис хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород	278
9.2.1. Введение в проблему	278
9.2.2. Результаты термодинамического анализа формирования химического состава хлоридных минерализованных вод и рассолов в массивах кристаллических пород	284
9.3. Причины разделения геохимической эволюции подземных минерализованных вод и рассолов по кальциевому и содовому (карбонатному) направлениям	290
9.3.1. Введение в проблему	290
9.3.2. Результаты определения оптимальных граничных условий, необходимых для реализации различных направлений геохимической эволюции минерализованных вод и рассолов	293
9.4. Причины геохимического разнообразия углекислых подземных вод в массивах кристаллических пород	298
9.4.1. Введение в проблему	298
9.4.2. Общие геохимические свойства углекислых вод и гидрогеологические представления о их формировании	303
9.4.3. Изменение химического состава водной фазы моделируемой системы гранит-вода в зависимости от $T : Ж$ -отношений, P_{CO_2} и температуры	305
9.4.4. Генезис основных генетических типов углекислых вод в массивах кристаллических пород по результатам термодинамического моделирования взаимодействий в системе гранит-вода	309

9.5. Геохимический анализ формирования инверсионной зональности подземных вод в глубоких горизонтах седиментационных структур. Причины образования опресненных высококарбонатных инверсионных вод	311
9.5.1. Введение в проблему	311
9.5.2. Зависимость проявления инверсии от возраста гидрогеологических структур	316
9.5.3. Геохимическая феноменология классических инверсионных высококарбонатных подземных вод	320
9.5.4. Результаты термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода-вода. Влияние органических веществ на метаморфизацию различных геохимических типов подземных вод в высококарбонатные, бескальциевые и бессульфатные воды	325
9.5.5. Результаты термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода-вода. Температурная метаморфизация подземных вод различного химического состава	331
9.5.6. Обсуждение результатов термодинамического моделирования геохимических процессов в системах порода-вода с позиций определения условий, необходимых для формирования опресненных высококарбонатных инверсионных подземных вод	337

Глава 10

Геохимическая зональность подземных вод	342
10.1. Горизонтальная зональность химического состава грунтовых вод	342
10.2. Зональность химического состава глубоких напорных вод на платформах, в краевых прогибах и межгорных впадинах	346
10.3. Зональность газового состава подземных вод (на примере платформенных областей)	355
10.4. Зональность распределения органических веществ в подземных водах	359
10.5. Зональность распределения микрофлоры в подземных водах	362
10.6. Окислительно-восстановительная зональность подземных вод (зональность окислительно-восстановительных состояний)	365

Часть III

ПРИКЛАДНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Глава 11

Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	368
11.1. Методы оценки качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	369
11.2. Основы геохимии важнейших нормируемых химических элементов в хозяйственно-питьевых водах	374
11.2.1. Стронций	374
11.2.2. Железо	377
11.2.3. Марганец	382
11.2.4. Ртуть	386
11.2.5. Мышьяк	388
11.2.6. Селен	391
11.2.7. Фтор	395
11.3. Региональные гидрогеохимические провинции с повышенным содержанием нормируемых элементов в подземных водах	405
11.4. Влияние локальных факторов эксплуатации месторождений подземных вод на изменение в них концентраций нормируемых элементов. Ошибочные прогнозные решения при оценке качества подземных вод (на примере формирования фтороносных вод)	413
11.5. Химический состав подземных вод и геохимическая экология	420

Глава 12

Геохимические типы минеральных и термальных вод	423
12.1. Общие сведения о минеральных водах	423
12.2. Геохимические типы минеральных вод	424
12.2.1. Углекислые воды	424
12.2.2. Азотные воды	437
12.2.3. Сероводородные (сульфидные) воды	445
12.2.4. Метановые воды	447
12.2.5. Железосодержащие воды	449
12.2.6. Мышьяксодержащие воды	449
12.2.7. Радоновые воды	454
12.2.8. Минеральные воды, обогащенные органическим веществом	455
12.3. Особенности геохимии термальных вод	459
12.3.1. Классификация термальных вод	459
12.3.2. Условия формирования термальных вод	461
12.4. Провинции минеральных и термальных вод	463

Глава 13

Основы геохимии промышленных подземных вод	465
13.1. История и современное состояние использования промышленных вод	466
13.2. Геохимическая оценка способности химических элементов к накоплению в подземных водах	467
13.3. Геохимия элементов, используемых в промышленных водах	469
13.3.1. Литий, рубидий, цезий	469
13.3.2. Бром	473
13.3.3. Йод	477
13.3.4. Бор	481
13.4. Гидрогеохимические провинции промышленных подземных вод	494

Глава 14

Гидрогеохимические показатели и методы поисков полезных ископаемых	496
14.1. Геохимия важнейших химических элементов, используемых при гидрогеохимических поисках рудных месторождений	496
14.1.1. Бериллий	496
14.1.2. Медь, цинк, свинец	499
14.1.3. Кобальт	504
14.1.4. Никель	505
14.1.5. Мышьяк	506
14.1.6. Молибден	508
14.1.7. Уран и его производные (радий, радон)	511
14.1.8. Фтор	515
14.2. Основные методические понятия и принципы, используемые при гидрогеохимических поисках рудных месторождений	520
14.3. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности	525

Глава 15

Геохимия подземных вод техногенных систем	530
15.1. Загрязнение подземных вод, влияние загрязняющих веществ на химический состав подземных вод	530
15.1.1. Основные понятия	530
15.1.2. Общие свойства основных видов загрязнения подземных вод	533
15.2. Характеристика геохимических свойств веществ, наиболее загрязняющих подземные воды	535
15.2.1. Соединения азота	535
15.2.2. Фосфор	547

15.2.3. Пестициды	557
15.2.4. Нефть и нефтепродукты	558
15.2.5. Радиоактивные вещества	559
15.2.6. Фенолы	562
15.2.7. Поверхностно-активные вещества	562
15.3. Геохимическая типизация загрязненных подземных вод	563
15.3.1. Основы геохимической типизации загрязненных вод	563
15.3.2. Кислые воды с высокими значениями Eh	567
15.3.3. Щелочные воды с низкими положительными значениями Eh	569
15.3.4. Околонейтральные воды с высокими значениями Eh	572
15.3.5. Околонейтральные бескислородные-бессульфидные воды с низкими положительными значениями Eh	573
15.3.6. Околонейтральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями Eh	576
15.4. Влияние стоков горно-обогатительных предприятий и их отвалов на эколого-геохимическое состояние подземных вод	577
15.4.1. Влияние стоков рудных и угольных месторождений	577
15.4.2. Влияние отвалов горно-обогатительных предприятий	588
15.5. Влияние урбанизации и прогрессирующего накопления твердых бытовых отходов	592
15.6. Техногенные региональные гидрогеохимические провинции подземных вод с повышенными концентрациями загрязняющих веществ	597
15.7. Буферность загрязненных подземных вод и их способность к самоочищению	599
15.8. Общие тенденции современного необратимого изменения качества подземных вод в техногенных системах	601

Глава 16

Научные основы гидрогеохимических прогнозов, используемые модели, их возможности и ограничения	604
16.1. Общие положения	604
16.1.1. Общие понятия о моделировании и моделях в гидрогеохимии	605
16.1.2. Состояние, задачи и пути моделирования гидрогеохимических явлений	606
16.1.3. Общие методологические принципы построения моделей и моделирования в гидрогеохимии	609
16.2. Типизация и характеристика моделируемых геохимических процессов, определяющие выбор прогнозных моделей	610
16.2.1. Типизация геохимических процессов для выбора прогнозных моделей	610
16.2.2. Оптимальные пути прогнозирования геохимических процессов в гомогенных гидрогеохимических системах	612
16.2.3. Оптимальные пути прогнозирования геохимических процессов в гетерогенных гидрогеохимических системах	615
16.3. Состояние разработки прогнозных моделей, их программное обеспечение, возможности и ограничения	618
16.3.1. Транспортные модели	619
16.3.2. Термодинамические модели	621
16.3.3. Кинетические модели	628
16.3.4. Конкретные прогнозные задачи, решаемые с помощью термодинамического моделирования процесса формирования химического состава подземных вод	628
16.4. Синтез транспортных, термодинамических и кинетических моделей	630
Заключение	633
Литература	636
Основные условные обозначения	655
Краткие сведения об авторах	657

CONTENTS

Prologue of the managing editor	5
Preface	7
Introduction	9

Part I

THEORETICAL HYDROGEOCHEMISTRY

Chapter 1

Ground waters are multicomponent aqueous solutions	15
1.1. Water structure and properties	15
1.2. Kinds of ground waters	17
1.2.1. Gravity waters	19
1.2.2. Pore waters	20
1.2.3. Bound waters	24
1.2.4. Water Fluids	28
1.3. Groundwater composition	29
1.3.1. Inorganic components	30
1.3.2. Organic components	33
1.3.3. Microflora	35
1.3.4. Gases	37
1.3.5. Isotopes	43
1.4. Temperature and pressure of subsurface hydrosphere	49
1.4.1. Temperature	49
1.4.2. Formation pressure	50
1.5. Techniques of chemical composition determination	51
1.6. Classification of chemical composition	51

Chapter 2

Principles of chemical thermodynamics applicable to hydrogeochemical systems	53
2.1. Chemical thermodynamics: concepts and notations	53
2.1.1. System	53
2.1.2. Chemical reaction in hydrogeochemical systems. The mass action law	57
2.1.3. Thermodynamic properties of compounds and aqueous species	63
2.1.4. Temperature and pressure effects on thermodynamic properties of compounds and aqueous species	66
2.2. Application of chemical thermodynamics to hydrogeochemical systems	69
2.2.1. Standard state and activity of hydrogeochemical system components	70
2.2.2. Gas fugacity, activity coefficients of solid and gas solutions	71
2.2.3. Activity of water and aqueous components	72

2.3. Hydrogeochemical system features that allow the application of chemical thermodynamics	75
2.4. Thermodynamics of hydrogeochemical processes	88
2.4.1. Electrolyte ionization (complex formation)	90
2.4.2. Gas dissolution	98
2.4.3. Solid-aqueous solution equilibrium	100
2.4.4. Ionic exchange (sorption)	106
2.4.5. Oxidation-reduction process	108
2.5. Thermodynamic concentration scales in hydrogeochemistry	113
2.6. Equilibrium simulation of hydrogeochemical processes	114
2.6.1. Hydrogeodynamical conditions for approach to equilibrium	115
2.6.2. Principles of equilibrium simulation	117
2.6.3. Hydrogeochemical process model for equilibrium simulation based on reaction constants and mass balance	119
2.6.4. Hydrogeochemical problems solved by equilibrium simulation	122
2.6.5. Equilibrium simulation of some hydrogeochemical problems	124
2.6.6. Comparison of equilibrium simulation results and composition of natural ground water systems	127
2.6.7. Constraints of hydrogeochemical process equilibrium simulation	128
2.7. Taking into account of dynamic processes by equilibrium simulation	129
2.7.1. Equilibrium dynamic model	129
2.7.2. Flow step reactor model	130
2.7.3. Equilibrium-kinetic model	140
2.7.4. Verification of equilibrium-kinetic simulation results of rock-water systems	142
2.7.5. Equilibrium-kinetic dynamic model	146
Chapter 3	
Aqueous migration species of underground waters	148
3.1. Aqueous migration species in hydrogeochemistry	148
3.2. General ideas of groundwater migration species	149
3.3. Dissolved components of ground waters. Complex formation	150
3.4. Chemical elements classification by ground water species migration	157
3.5. Organic matter effect on ground water species migration	166
3.6. Mixed complex formation in ground waters	168
3.7. Temperature and pressure influence on complex stability	169
3.8. Connection between aqueous species migration of the chemical elements and their position in Mendeleev's Table	170
3.9. Techniques of groundwater species migration determination	171
Chapter 4	
Acid-base and red-ox state of ground waters	174
4.1. Acid-base state of ground waters	174
4.1.1. General information	174
4.1.2. Reasons for change in groundwater pH values	176
4.1.3. Limits of change in groundwater pH values	179
4.1.4. Groundwater alkalinity increase due to thermodynamic system opening	179
4.2. Redox state of ground waters	181
4.2.1. General information	181
4.2.2. Groundwater Eh calculation	183
4.2.3. Groundwater Eh measurement	185
4.2.4. Interpretation of groundwater Eh measurements	186
4.2.5. Eh-pH Diagrams	187
4.2.6. Eh-forming groundwater systems	191
4.2.7. Range of groundwater Eh values	200

Chapter 12

Geochemical types of saline and thermal waters	423
12.1. Principle information on saline waters	423
12.2. Geochemical types of saline waters	424
12.2.1. Carbon dioxide-bearing waters	424
12.2.2. Nitrogen-bearing saline waters	437
12.2.3. Hydrogen sulfide-bearing waters	445
12.2.4. Methane-bearing waters	447
12.2.5. Iron-bearing saline waters	449
12.2.6. Arsenic-bearing saline waters	449
12.2.7. Radon-bearing waters	454
12.2.8. Organic matter-enriched saline waters	455
12.3. Geochemical features of thermal waters	459
12.3.1. Thermal water classification	459
12.3.2. Thermal water formation conditions	461
12.4. Saline and thermal water provinces	463

Chapter 13

Geochemical principles of industrial water use	465
13.1. History and current situation of industrial water use	466
13.2. Geochemical approach to element enrichment in ground waters	467
13.3. Hydrogeochemistry of industrial chemical elements	469
13.3.1. Lithium, rubidium, cesium	469
13.3.2. Bromine	473
13.3.3. Iodine	477
13.3.4. Boron	481
13.4. Hydrogeochemical provinces of industrial ground waters	494

Chapter 14

Hydrogeochemical exploration and ore prospecting	496
14.1. Hydrogeochemistry of the most important chemical elements used for hydrogeochemical prospecting of ore deposits	496
14.1.1. Berilium	496
14.1.2. Copper, Zinc, Lead	499
14.1.3. Cobalt	504
14.1.4. Nickel	505
14.1.5. Arsenic	506
14.1.6. Molybdenum	508
14.1.7. Uranium and products (radium, radon)	511
14.1.8. Fluorine	515
14.2. Principles of hydrogeochemical prospecting of ore deposits	520
14.3. Hydrogeochemical features of oil-gas deposits	525

Chapter 15

Hydrogeochemistry of technogenic systems	530
15.1. Groundwater contamination. Pollutant effect on groundwater chemistry	530
15.1.1. Introduction	530
15.1.2. Main types of groundwater pollution	533
15.2. Geochemical properties of the most important groundwater pollutants	535
15.2.1. Nitrogen	535
15.2.2. Phosphorus	547
15.2.3. Pesticides	557
15.2.4. Oil and oil products	558

15.2.5. Radioactive compounds	559
15.2.6. Phenols	562
15.2.7. Surface-active compounds	562
15.3. Hydrogeochemical types of groundwater pollutants	563
15.3.1. Principles of polluted water classification	563
15.3.2. Acid water with high Eh values	567
15.3.3. Alkaline waters with low positive Eh values	569
15.3.4. Near-neutral waters with high Eh values	572
15.3.5. Near-neutral oxygen-free sulfide-free waters with low positive Eh values	573
15.3.6. Near-neutral and alkaline sulfide waters with negative Eh values	576
15.4. Concentrate plant and spills drainage effect on groundwater chemical composition	577
15.4.1. Ore and oil deposits drainage effect	588
15.4.2. Concentrate plant spills effect	592
15.5. Urbanization and increasing amount of domestic solids effect	597
15.6. Local technogenic hydrogeochemical provinces of ground waters enriched by pollutants	599
15.7. Pollution buffer capacity and ability for self-cleaning of ground waters	599
15.8. General trends of irreversible alteration of groundwater quality in technogenic systems ...	601

Chapter 16

Scientific principles of hydrogeochemical prognosis: models, their potentials and constraints	604
16.1. Principles	604
16.1.1. Simulation and models	605
16.1.2. Hydrogeochemical processes simulation: problems and trends	606
16.1.3. Methodology of hydrogeochemical simulation	609
16.2. Hydrogeochemical process features and classification determining the model choice	610
16.2.1. Classification of hydrogeochemical processes	610
16.2.2. Optimal simulation of aqueous homogeneous systems	612
16.2.3. Optimal simulation of aqueous heterogeneous systems	615
16.3. Simulation: codes, constraints and potentials	618
16.3.1. Transport models	619
16.3.2. Equilibrium models	621
16.3.3. Kinetic models	628
16.3.4. Groundwater chemistry prognosis using equilibrium simulation	628
16.4. The problem of transport, equilibrium and kinetic model combination	630
Conclusion	633
References	636
List of notations	655
Index	657

**Интересующие Вас книги издательства
«ЦентрЛитНефтеГаз» можно заказать по**

e-mail **book7@mail.ru**
Интернет-магазин: **www.centrlit.com**
телефону/факсу **(495) 645-34-77, 772-01-80**

**Книги также можно приобрести в магазинах
г. Москвы:**

- 1. Библио-Глобус по адресу: ул. Мясницкая,
д. 6/3 (м. Лубянка)**
- 2. Московский дом книги по адресам:
ул. Новый Арбат, д. 6/3
Ленинский пр-т, д. 40**

Научное издание

**Крайнов Станислав Романович
Рыженко Борис Николаевич
Швец Владимир Михайлович**

**ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
Теоретические, прикладные
и экологические аспекты**

Издание второе, дополненное

**Главный редактор М.С. Кенесов
Редактор Д.В. Семенова
Корректор Е.А. Дубинина. Художник А.И. Мелехин
Компьютерное обеспечение В.И. Иванова**

**Подписано в печать 21.03.2012. Формат 70 × 100^{1/16}. Гарнитура Тайме
Печать офсетная. Усл.печ.л. 54,6. Усл. кр.-отт. 54,6. Уч.-изд.л. 58,5
Тираж 500 экз. Тип. зак. 601**

**Издательство «ЦентрЛитНефтеГаз»
117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23
тел. +7(495) 645-34-77, 772-01-80
E-mail: book7@mail.ru
Web-сайт: www.centrlit.com**

**Отпечатано в ОАО «Типография «Новости»
105005, Москва, ул. Фр. Энгельса, 46**





ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Книга представляет собой фундаментальное исследование, в котором рассмотрены вопросы формирования подземных вод различных глубинных зон и геохимические процессы на разных этапах при движении жидкости. Рассмотрены геохимические процессы в породах и экологические задачи формирования и деятельности подземных вод. В книге освещены современные представления о формировании химического состава подземных вод различных глубинных зон земной коры, геохимия большого числа химических элементов и веществ в подземных водах (Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Pb, Hg, Fe, Ni, B, Al, P, U, As, Se, Cr, Mn, F, Cl, Mo, Ge, Br, I, Co, Ni, U, фенолы, диоксины, пестициды, нефтепродукты и др.), современные представления о формировании химического состава природно-техногенных систем. Обобщены гидрогеохимические данные, необходимые для решения основных прикладных и экологических задач, связанных с использованием подземных вод. Выполнен анализ современных методов прогнозного компьютерного моделирования геохимических процессов, представлена критическая сводка современных термодинамических параметров химических элементов (свободная энергия Гиббса веществ, константы равновесия химических реакций и обменных процессов, E^0 -рН уравнения потенциалов задающих систем и пр.).

Для специалистов в различных областях геологии, гидрогеологии, геохимии, экологии, медицины, имеющих профессиональный интерес к подземным водам.

Нефтегазовый книжный №1
централит.com

ISBN 978-5-7805-4880-0



9 785705 488000