ОСНОВЫ ГИДРОГЕОЛОГИИ

ГИДРОГЕОХИМИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ
КОМИССИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

ОСНОВЫ ГИДРОГЕОЛОГИИ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. А. ДЗЮБА, И. С. ЗЕКЦЕР, К. П. КАРАВАНОВ, И. С. ЛОМОНОСОВ, Н. А. МАРИНОВ, Е. В. ПИННЕКЕР (председатель), Б. И. ПИСАРСКИЙ, Н. И. ПЛОТНИКОВ, О. Н. ТОЛСТИХИН, С. Л. ШВАРЦЕВ, П. Ф. ШВЕЦОВ, В. М. ШЕСТАКОВ, В. Г. ЯСЬКО (ученый секретарь)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск·1982

ГИДРОГЕОХИМИЯ

Ответственный редактор С. Л. ШВАРЦЕВ

3728

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1982

УДК 550.46 : 551.491.4

Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия.— Новосибирск: Наука, 1982.

Содержание тома посвящено анализу гидрогеохимических проблем гидрогеологии. На основе современного состояния и тенденции развития дается определение гидрогеохимии как науки о взаимодействии воды с горными породами, газами и органическим веществом. Особое внимание уделяется общей и генетической гидрогеохимии, распространению химических элементов в различных типах вод, проблеме кларков, факторам, процессам и обстановкам формирования состава и геологической роли подземной гидросферы. С современных позиций трактуются вопросы геохимического цикла воды в земной коре.

Закономерности формирования состава отдельных генетических типов вод рассматриваются на основе современных представлений об их круговороте, неравновесности и обменном характере системы вода — порода — газ — органическое вещество, о масштабах и направленности ее развития (геологической истории), глубокого анализа закономерностей водной миграции химических элементов.

Книга рассчитана на широкий круг гидрогеологов, геологов, геохимиков, гидрологов, студентов, аспирантов и научных работников.

Ил. 65, табл. 64, библиогр. 492.

АВТОРЫ:

С. Л. ШВАРЦЕВ, Е. В. ПИННЕКЕР, А. И. ПЕРЕЛЬМАН, В. И. КОНОНОВ, А. Д. НАЗАРОВ, Н. М. РАССКАЗОВ, П. А. УДОДОВ, В. М. ШВЕЦ

О $\frac{1904060000-789}{055(02)-82}$ 336—81, кн. 2

© Издательство «Наука», 1982 г.

ВВЕДЕНИЕ

Данная монография является третьим томом серийного издания «Основ гидрогеологии», объединенного единой методологической основой, унифицированным понятийным аппаратом и общими теоретическими представлениями по проблемным вопросам гидрогеологии. Цель работы — анализ основных положений и направлений развития и методологии гидрогеохимии как важнейшей составной части современной гидрогеологии.

Термин «гидрогеохимия» используется для обозначения различных понятий. Особенно большие разногласия возникли по поводу понятий «гидрогеохимия» и «гидрохимия». Одна группа исследователей полагает, что и гидрохимия, и гидрогеохимия изучают химию всех природных вод и поэтому по содержанию идентичны. В этом смысле оба термина являются синонимами, и какому из них отдать предпочтение — не столь важно: одни считают, что науку, изучающую различные аспекты химического состава природных вод, следует называть гидрохимией, понятие которой сложилось исторически, и, кроме того, это слово короче (О. А. Алекин), другие — гидрогеохимией, поскольку этот термин более соответствует сущности науки и отражает тесную ее связь с геохимией (В. С. Самарина). Некоторые исследователи считают, что гидрохимия изучает химию поверхностных вод, а гидрогеохимия — подземных. При этом гидрогеохимия рассматривается либо как самостоятельная научная дисциплина, возникшая на стыке геохимии и гидрогеологии (А. М. Овчинников, А. Шеллер) или гидрохимии, гидрогеологии и геохимии (Е. В. Посохов, Л. Мелиорис), либо как раздел гидрогеологии (К. Е. Питьева) или геохимии (О. К. Ланге, который предлагал называть ее геогидрохимией).

Анализ истории зарождения гидрогеохимии показывает, что она возникла в недрах прежде всего гидрогеологии, хотя методологической ее основой во многом служила геохимия. Поэтому под термином «гидрогеохимия» следует понимать науку прежде всего о подземной гидросфере, хотя объектом ее изучения являются и другие воды (речные, морские, атмосферные).

В соответствии со взглядами В. И. Вернадского гидрогеохимия призвана изучать природные воды как минералы, находящиеся в сложном динамическом равновесии с окружающей их средой (геологической, биологической, газовой), исследовать их участие «в миграции химических элементов планеты», выяснить геологическое значение вод в становлении нашей планеты и ее оболочек, расшифровать геохимическую историю гидросферы, занимающей важнейшее и совершенно особое положение на Земле. Гидрогеохимия изучает воду в тесной взаимосвязи с геологической историей, конкретным положением в геологической структуре, прослеживая всю цепь событий, которые привели ее к определенному пространственно-временно́му положению, определили ее состав, а также ту роль, которую она сыграла в мобилизации, трансформации и переотло-

жении вещества, формировании разнообразных полезных ископаемых. Гидрогеохимия как наука начинается с того момента, когда гидрохимические данные используются для решения геологических задач, включая, естественно, формирование состава различных видов природных вод.

При таком понимании гидрогеохимия изучает: 1) закономерности распределения химических элементов и атомов в подземной гидросфере; 2) участие природных вод в миграции химических элементов и атомов в процессе эволюции Земли как планеты; 3) физико-химическую природу взаимодействия воды с горными породами, газами и органическим веществом в различных термодинамических условиях и на разных стадиях эволюции земного вещества, а также прогноз изменений окружающей среды; 4) формирование состава внутриземных вод[1]; 5) региональные закономерности состава подземной гидросферы в тесной взаимосвязи с геологической историей развития региона; 6) геохимическую роль воды в формировании земной коры и связанных с этим разнообразных полезных ископаемых.

Гидрогеохимия возникла на стыке геохимии, гидрохимии и гидрогеологии, и ее истоки через химию и геологию уходят в глубокую древность, к работам Аристотеля и Плиния Старшего, которые уже тогда пытались разгадать причины разнообразия природных вод. Отдельные важные положения, которые в будущем легли в основу гидрогеохимии, можно найти в работах А. Аль-Бируни, Г. Агриколы, Р. Бойля, М. В. Ломоносова, А. Лавуазье, Ж. Ламарка, В. М. Севергина, Ж. Эли де Бомона, Э. Зюсса, Д. И. Менделеева, Ф. Кларка. Однако наибольший вклад в становление гидрогеохимии внес В. И. Вернадский, работа которого «История природных вод» (1933—1936 гг.) остается непревзойденной. В ней не только обобщен с геохимических позиций накопленный к тому времени гидрохимический материал, заложивший основы гидрогеохимии, но и вскрыто совершенно особое положение природных вод в геологической истории Земли, возникновении и развитии жизни.

Чтобы определить место гидрогеохимии среди других наук, необходимо помнить, что с момента появления гидросферы на Земле возникла открытая неравновесная система, развитие которой привело к созданию всех осадочных, метаморфических и частично магматических пород, а также атмосферы и биосферы. Эта созидательная роль природных вод продолжается и в современную геологическую эпоху, усиливаясь к тому же деятельностью человека. Поистине «нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней (водой.— *С. Ш.*) по влиянию на ход самых грандиозных геологических процессов»[2].

Формирование земной коры, возникновение и распространение жизни — результат непрерывного развития системы вода — порода — газ — органическое вещество. Такое развитие протекает в форме постоянного взаимодействия воды с другими составляющими земной коры и мантии, результаты которого играют важнейшую роль в развитии земной коры и отражаются на составе природных вод. Последний, изменяясь, регулирует химический потенциал природной системы и наряду с температурой и давлением контролирует направленность физико-химических процессов и всего вторичного минералообразования. Все это делает задачу изучения состава природных растворов как важнейшего параметра, контролирующего характер эволюции системы вода — порода — газ — органическое вещество, особенно актуальной.

Очевидно поэтому одной из центральных теоретических задач гидрогеохимии является изучение взаимодействия воды с веществом нашей планеты. И все же такого изучения, каким бы важным оно ни было, недостаточно для познания природы явления в целом. Еще Г. Гегель указывал,

[1] Все виды свободных и связанных вод литосферы.

[2] *Вернадский В. И.* Избр. соч. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 16.

что «когда довольствуются тем, что рассматривают данное содержание с точки зрения взаимодействия, то это ... представляет собою прием крайне бедный в смысле понимания, тогда имеют дело просто с сухим фактом и требование посредствования, сказывающееся там, где речь заходит о нахождении причинной связи, остается неудовлетворенным»[1]. Г. Гегель, а позже К. Маркс всегда находили один общий источник всех взаимодействующих сил в природе. Наконец, классики марксизма-ленинизма всегда рассматривали все явления с позиций их возникновения, эволюции и разрушения, с позиций их внутреннего развития, причинной связи, борьбы нового со старым. Поэтому наряду с изучением взаимодействия системы вода — порода — газ — органическое вещество вскрытие природы ее внутреннего развития нам представляется также важнейшей задачей современной гидрогеохимии.

Сказанное позволяет нам определить *гидрогеохимию как науку о взаимодействии воды с горными породами, газами и органическим веществом, его природе, эволюции, внутренних и внешних источниках, формировании состава подземной гидросферы и ее геохимической роли в геологической истории Земли.* В таком понимании гидрогеохимия включает решение всех тех задач, о которых сказано выше.

В основе методологии гидрогеохимии лежат общие положения диалектического материализма, философии, естествознания, науковедения. Приложение этих принципов к конкретным проблемам гидрогеохимии и составляет ее собственную методологию. Главная особенность методологии гидрогеохимии, общая для всех разделов геохимии,— атомарный уровень исследований.

Гидрогеохимия как наука включает в себя следующие разделы: 1) общая гидрогеохимия (особенности состава и строения внутриземных вод, факторы, процессы и обстановки их формирования, взаимодействие в системе вода — порода — газ — органическое вещество, миграция химических элементов в подземных водах, гидрогеохимия отдельных элементов); 2) генетическая гидрогеохимия (формирование состава различных генетических разновидностей внутриземных вод); 3) историческая гидрогеохимия (эволюция водной миграции элементов и роли воды в геологической истории, палеогидрогеохимия); 4) региональная гидрогеохимия (пространственные закономерности водной миграции элементов и формирование состава подземной гидросферы, гидрогеохимическая зональность); 5) прикладная гидрогеохимия (поиски и разработка методом выщелачивания месторождений полезных ископаемых, охрана подземной гидросферы, промышленные воды, мелиорация и т. д.).

---

[1] Цит. по: *Плеханов Г. В.* Избр. филос. произв. Т. 1. М.: Госполитиздат, 1956, с. 426—429.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Рассмотрение собственно гидрогеохимических проблем вряд ли возможно без понимания особенностей строения и термодинамической устойчивости воды как химического соединения применительно к условиям земной коры. И хотя в этом плане мы находимся, скорее, перед «высокой стеной» из вопросов и взаимоисключающих точек зрения, сквозь которую просвечивают только мельчайшие «лучи истины», все же целесообразно кратко осветить состояние этой проблемы.

1.1. СТРОЕНИЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Вода — одно из самых удивительных соединений на Земле — давно уже поражает исследователей необычностью многих своих физических свойств: высокой (относительно расчетной) температурой плавления и кипения, расширением при замерзании, сильными растворяющими свойствами, исключительно высокой диэлектрической проницаемостью, необычной зависимостью ее вязкости от давления, высокой скрытой теплотой испарения и плавления, высоким поверхностным натяжением, низкой электролитической диссоциацией, высокой термической устойчивостью и мн. др. [Хорн, 1972].

Аномальные свойства воды вместе взятые свидетельствуют о необычно высокой ее устойчивости к воздействию внешних факторов, вызванной наличием дополнительных сил между молекулами, получивших название водородных связей. Суть водородной связи сводится к тому, что ион водорода, связанный с каким-то ионом другого элемента, способен электростатически притягивать к себе ион того же элемента из другой молекулы.

Способность водорода образовывать водородную связь можно объяснить тем, что он не имеет внутренних электронных слоев и поэтому характеризуется крайне малым ионным радиусом. Это определяет возможность максимального приближения соседней молекулы к атому водорода без существенного отталкивания, а значит, и возникновения больших электростатических сил связи. Электростатический характер водородной связи способствует максимальному ее проявлению между водородом и наиболее электроотрицательными элементами — фтором, кислородом, азотом. Наиболее полно водородные связи проявлены в воде.

В молекуле воды атом кислорода связан с двумя значительно меньшими атомами водорода, что приводит к ее поляризации. Из 10 имеющихся электронов два расположены непосредственно у кислорода, восемь образуют четыре вытянутые электронные орбитали. Оси двух из этих орбиталей направлены вдоль связи O—H, а двух других лежат приблизительно в плоскости, идущей через ядро кислорода перпендикулярно плоскости H—O—H. Электроны движутся в пределах орбиталей попарно. С протонами H^+, находящимися внутри двух орбиталей, связаны два полюса

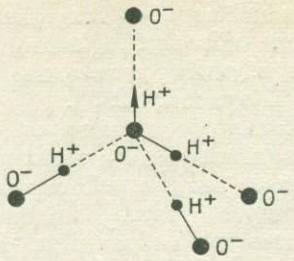


Рис. 1.1. Схема тетраэдрического характера водородной связи в воде.

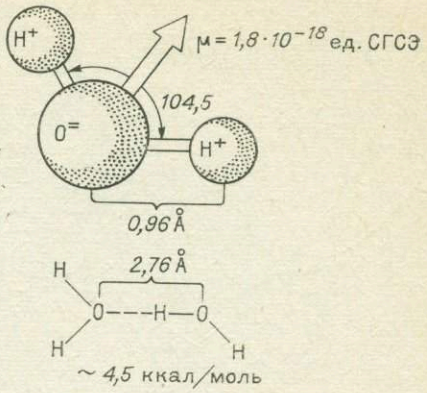


Рис. 1.2. Межъядерные расстояния и угол связи в молекуле воды.

положительных электрических зарядов молекулы воды. Электроны, располагающиеся на двух других орбиталях (неподеленные пары), определяют два полюса отрицательных зарядов той же молекулы.

Существование неподеленных электронных пар определяет возможность образования двух водородных связей. Еще две связи возникают за счет двух водородных атомов. Благодаря этому каждая молекула воды в состоянии образовать четыре водородные связи (рис. 1.1). Установлены следующие расстояния между отдельными атомами в молекулах воды, соединенных водородной связью: О—Н для молекулы воды в газовой фазе 0,9568 Å и несколько увеличивается во льду, достигая 0,99 Å; в то же время расстояние О . . . Н равно 1,76 Å, т. е. водородная связь оказывается более чем на 70% длиннее химической [Хорн, 1972]. Угол связи, образованный двумя атомами водорода (Н—О—Н) и равный 104,5° (рис. 1.2), близок углу тетраэдра. Поэтому молекулу воды можно уподобить тетраэдру, два угла которого заряжены положительно, а два отрицательно. Вследствие этого молекула воды оказывается электрическим диполем с дипольным моментом, равным $1{,}84 \cdot 10^{-18}$ ед СГСЭ, и диэлектрической постоянной, равной 87,74 при 0°С.

Благодаря наличию в воде водородных связей в расположении ее молекул отмечается высокая степень упорядоченности, что сближает ее с твердым телом. Вследствие таких связей в ее структуре возникают многочисленные пустоты, делающие ее очень рыхлой (рис. 1.3). Этим и объясняется несоразмерно высокая температура плавления воды, так как для разрыва водородных связей необходима значительно бóльшая энергия, чем в случае действия лишь одних ван-дер-ваальсовых сил, которые связывают молекулы в газах. Следовательно, наличие аномалий в физических свойствах воды объясняется

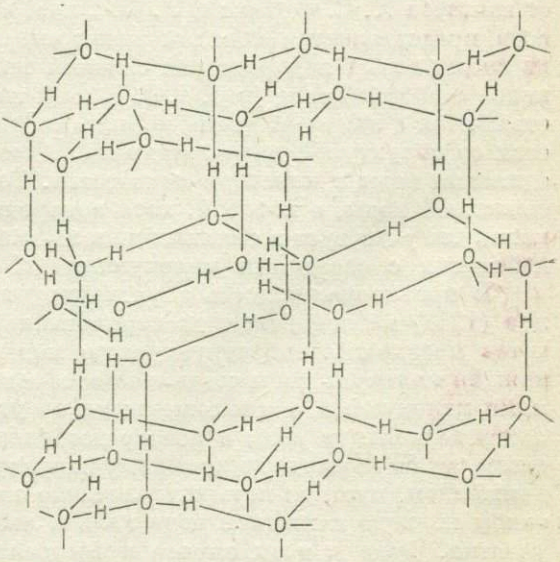


Рис. 1.3. Схема тетраэдрически координированной решетки воды, напоминающей решетку тридимита.

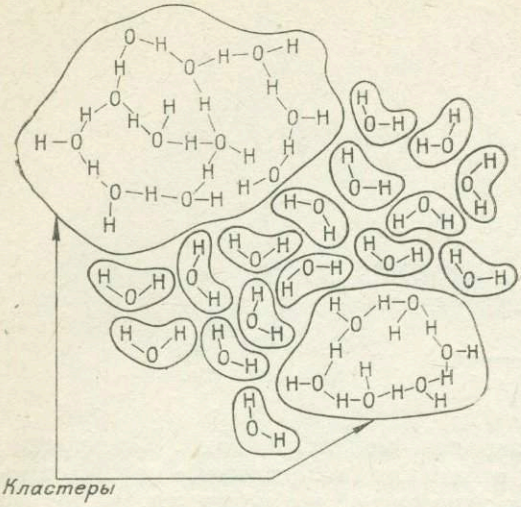


Рис. 1.4. Структура жидкой воды в модели мерцающих кластеров Френка — Вина.

наличием водородных связей, природа которых в настоящее время изучена достаточно хорошо [Коулсон, 1965].

Начало современным исследованиям воды с позиций существования в ней структур различного типа положила классическая работа Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934). На основании спектроскопических и рентгенографических исследований они установили, что структура воды имеет тетраэдрический характер, при котором каждая ее молекула окружена четырьмя другими молекулами (см. рис. 1.1).

Эти ученые выдвинули гипотезу, согласно которой в воде существуют три типа расположения ее молекул, преобладающие при различных температурах: вода I (типа льда-тридимита) — устойчива при температуре ниже 4°С; вода II (типа льда-кварца) — преобладает в интервале температур 4—200°С; вода III (типа аммиака) — плотно уложенная идеальная жидкость, т. е. не имеющая водородных связей, доминирующая при температурах выше 200°С. С изменением температуры эти формы связи непрерывно переходят одна в другую, однако это не значит, что в воде имеются отдельные объемы с разной структурой. При всех температурах вода остается гомогенной и только средние взаимные расположения молекул в большей или меньшей степени напоминают воду I, II или III.

Гипотеза Бернала — Фаулера положила начало представлениям о двухструктурных моделях строения воды, которые развиваются многими исследователями [Эйзенберг, Кауцман, 1975]. Особое внимание привлекает гипотеза Х. С. Френка и У. И. Вина, в соответствии с которой жидкая вода представляется конгломератом «мерцающих кластеров», состоящих из соединенных водородными связями молекул, плавающих в более или менее свободной воде (рис. 1.4). В этой гипотезе кластеры хотя и отождествляются с льдоподобными каркасами, но их структура не отождествляется со структурой льда-тридимита. Авторы считают, что механизм объединения воды в кластеры неизвестен. То же касается и мономерной несвязанной воды, в которой, хотя водородные связи и разорваны, каждая молекула участвует в сильных диполь-дипольных и лондоновских взаимодействиях с соседними молекулами [Хорн, 1972].

В противоположность двухструктурным моделям воды О. Я. Самойлов (1957) на основании экспериментальных работ и теоретических расчетов предложил одноструктурную модель жидкости, согласно которой каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя соседними молекулами, расположенными по углам тетраэдра. При этом расположение молекул воды в непосредственной близости друг от друга соответствует по форме льдоподобному каркасу, слегка нарушенному тепловым движением, пустоты которого частично заполнены молекулами воды. При таком подходе в жидкой воде нельзя выделить структурно разнородные участки. Вода в этом случае представляет собой единое целое, любые элементарные объемы которой в каждый данный момент структурно соответствуют друг другу.

Несколько иной подход к оценке природы водородных связей и существующих в воде агрегатов разработал М. Аджено (1968). Основываясь на представлениях квантовой механики, он полагает, что связь между молекулами воды осуществляется с помощью водородных мостиков, которые образуют кольцевые структуры. В таком кольце водородных мостиков нельзя разрушить ни один из них, не затронув при этом состояние других. Тем самым существующая в кольце связь в полной мере соответствует понятию коллективной связи.

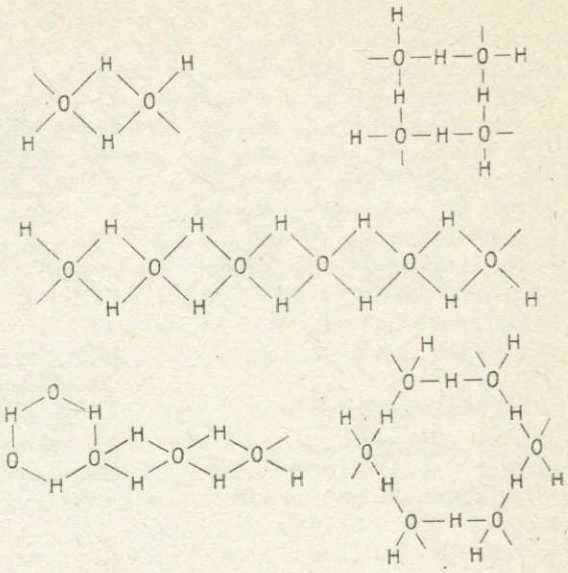


Рис. 1.5. Примеры молекулярных агрегатов в жидкой воде [Аджено, 1968].

Кольцевые образования могут создавать агрегаты молекул воды различной конфигурации (рис. 1.5). Возможность возникновения в жидкой воде такого рода агрегатов М. Аджено объясняет тем, что молекулы воды в состоянии участвовать не в четырех водородных связях, как указывалось выше, а лишь в двух, что значительно упрощает схему строения воды и объясняет такое ее свойство, как анизотропность.

Все рассмотренные модели структуры воды относятся к типу моделей смеси, т. е. все они предполагают наличие по крайней мере двух состояний воды: 1) квазикристаллических решеток водных ассоциатов или роев, кластеров и т. д. и 2) решеток второго типа или молекул свободной, несвязанной воды. Наряду с этим существует и большое число моделей искаженных водородных связей, в которых сетки соединенных друг с другом молекул в жидкости трактуются как нерегулярные и изменяющиеся в противоположность упорядоченным кристаллическим решеткам льда [Эйзенберг, Кауцман, 1975]. Эти модели рассматривают воду как однородный и непрерывный «континуум», в котором при плавлении льда водородные связи не разрываются, а становятся более гибкими, изогнутыми или перекошенными. Однако модели искаженных водородных связей получили значительно меньшее, чем модели смесей, признание. Основные теории структуры воды хорошо отражает рис. 1.6, заимствованный из работы Р. Хорна (1972).

Характер структуры жидкой воды, по мнению большинства авторов, в каждый данный момент определяется соотношением в ней льдоподобных ассоциатов (кластеров) с мономерными молекулами воды, т. е. соотношением групп молекул, имеющих водородные связи, с одиночными молекулами, лишенными этих связей. Это соотношение зависит от целого ряда факторов, и одно из самых важных мест в этом ряду занимает температура.

Лед отличается от жидкой воды тем, что имеет кристаллическую структуру, в которой все молекулы воды связаны между собой водородными связями. В то же время в воде всегда имеется некоторое количество мономерных молекул. Плавление льда сопровождается разрушением его кристаллической решетки и разрывом части водородных связей или по крайней мере их искажением.

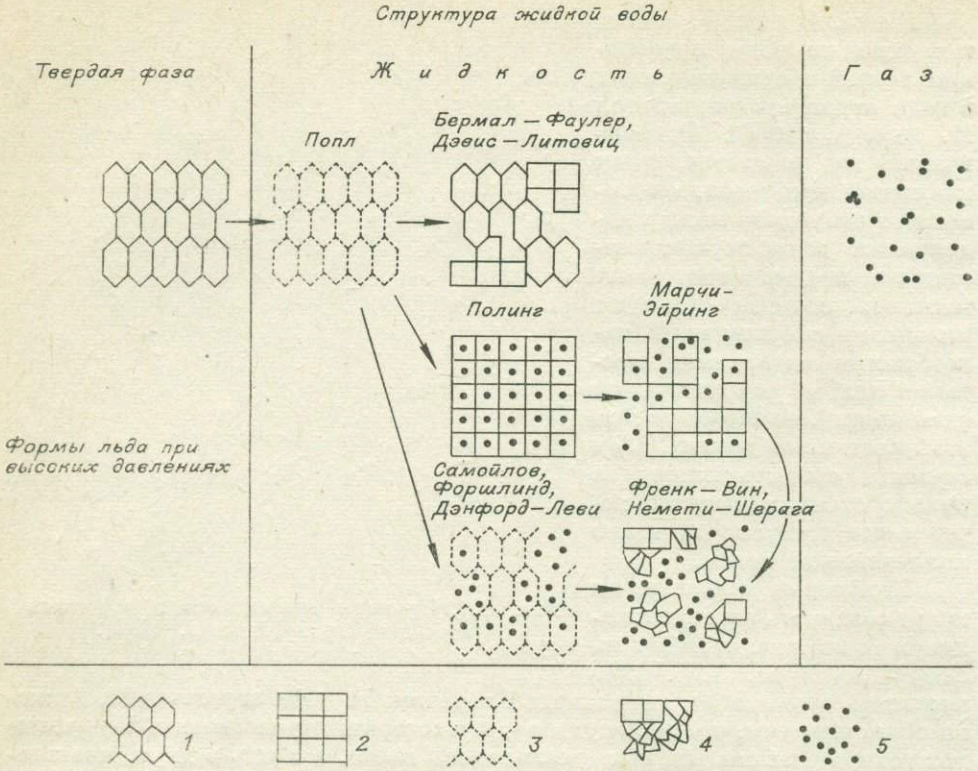


Рис. 1.6. Строение воды в представлении различных авторов.

1 — кристаллическая решетка льда-тридимита; *2* — кристаллические решетки, отличающиеся от льда-тридимита; *3* — искаженная или разрушенная решетка льда-тридимита; *4* — беспорядочно связанные молекулы воды; *5* — мономерные молекулы воды.

В жидкой воде, по сути дела, взаимодействуют не разупорядоченные молекулы, свойственные любому жидкому состоянию вещества, а зародыши кристаллических образований. В этом смысле вода находится как бы в промежуточном положении между кристаллическим и жидким состоянием и более сходна с твердым телом, чем с идеальной жидкостью, т. е. относится к числу «жидких кристаллов». По этой же причине состав воды лучше писать не в виде H_2O, а в виде $(H_2O)_n$. В этой формуле n может колебаться в значительных пределах: по мнению ряда авторов,— от 12 до 860 в зависимости от температуры и только при 250—300°С значение n приближается к 1, т. е. формула воды приобретает вид H_2O.

Зависимость структуры воды от растворенных в ней ионов позволила Дж. Берналу и Р. Фаулеру предложить понятие структурной температуры. Это такая температура, при которой чистая вода имеет ту же внутреннюю структуру и те же физические свойства, что и ионный раствор при данной температуре. Ионы, разупорядочивающе действующие на структуру воды, повышают ее структурную температуру, а ионы, стабилизирующие льдоподобные каркасы, наоборот, понижают ее. Естественно, что при этом происходит и изменение физических свойств воды. В частности, по мере увеличения солености воды уменьшается ее диэлектрическая проницаемость.

Понятия о положительной и отрицательной гидратации, введенные О. Я. Самойловым, по сути своей вполне соответствуют изложенным выше представлениям Дж. Бернала и Р. Фаулера о структурной температуре. Ионам большого размера, повышающим структурную температуру воды, свойственна отрицательная гидратация, а ионам малого радиуса,

понижающим ее,— положительная. Представления О. Я. Самойлова не противоречат идее о двухслойной модели гидратной оболочки ионов и соответствуют взглядам сторонников донорно-акцепторного механизма водородной связи. Вероятно, поэтому точка зрения О. Я. Самойлова и приобрела многих поклонников и широко используется в гидрогеологии.

Природные воды практически всегда содержат ионы с положительной и отрицательной гидратацией. Поэтому результирующее влияние будет зависеть от того, ионы с какой гидратацией наиболее интенсивно влияют на структуру воды. При этом необходимо учитывать, что при прочих равных условиях способность к отрицательной гидратации более отчетливо выражена у катионов, чем у анионов. Поэтому при одинаковой или близкой плотности заряда степень воздействия анионов на структурные особенности воды всегда меньше, чем у катионов.

Изменение структурных особенностей воды под действием разнообразных внешних факторов имеет большое геологическое значение, оно может помочь в решении ряда важных проблем гидрогеохимии, частично рассмотренных А. М. Блохом (1969). Видимо, с изменением структурных особенностей воды связан так называемый эффект активирования, впервые установленный Ф. А. Летниковым, Т. В. Кащеевой и А. Ш. Минцисом в 1966 г. Эти исследователи экспериментально показали, что вода и водные растворы после прогрева при высоких температурах и давлениях в течение некоторого времени находятся в метастабильном состоянии. Метастабильная вода характеризуется повышенной растворяющей способностью по отношению к карбонатам, сульфатам, окислам и силикатам; она имеет пониженные значения pH и длительное время удерживает в своем составе аномальные количества растворенного вещества. Так, вода, активированная при 200, 300 и 400°С, повышает свою растворяющую способность по отношению к кальциту в 2,3 и 4 раза соответственно.

Способность воды сохранять свое структурное состояние в течение некоторого времени после изменения внешних условий А. М. Блох (1969) называет «структурной памятью».

1.2. АБСОЛЮТНАЯ НЕЙТРАЛЬНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СВОБОДНОЙ ВОДЫ

В воде, как известно, помимо ассоциированных и мономерных молекул всегда присутствует небольшое количество ионов H^+ и OH^-, произведение активности которых при 25°С равно $1{,}04 \cdot 10^{-14}$. Кроме того, вода может разлагаться с образованием свободных водорода и кислорода по реакции

$$2H_2O = 2H_2 + O_2, \qquad (1.1)$$

константа равновесия которой (К) при 25°С

$$K = P^2_{H_2} \cdot P_{O_2} = 10^{-83{,}1}. \qquad (1.2)$$

Верхний предел устойчивости воды определяется равновесием между водой и кислородом при давлении 1 атм и может быть выражен уравнением

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e. \qquad (1.3)$$

Константа этого уравнения по расчетам Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968) имеет вид

$$Eh = 1{,}23 - 0{,}059\ pH. \qquad (1.4)$$

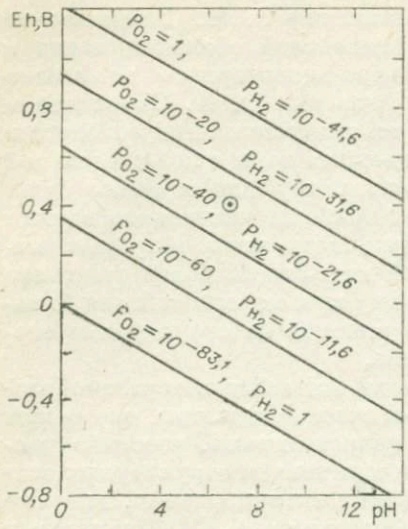


Рис. 1.7. Пределы устойчивости свободной воды, выраженные в виде функции Eh и pH при 25°C и 1 атм общего давления с указанием местоположения точки абсолютной нейтральности.

Следовательно, равновесие между водой и кислородом, парциальное давление которого равно 1 атм, на графике Eh — pH выражается прямой линией с наклоном — 0,059 В на единицу pH (рис. 1.7).

Нижний предел устойчивости воды может быть найден из уравнения

$$H_2 = 2H^+ + 2e. \qquad (1.5)$$

В этой полуреакции не участвует жидкая вода, но ее присутствие подразумевается через ион H^+. Уравнение для Eh этой реакции по Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту имеет следующий вид:

$$Eh = -0{,}0295 \lg P_{H_2} - 0{,}059pH. \qquad (1.6)$$

Рис. 1.7 представляет собой графическое изображение уравнений (1.4) и (1.6). Самая верхняя и самая нижняя прямые линии отвечают условиям, при которых парциальное давление кислорода и соответственно водорода равно 1. Следовательно, эти линии показывают пределы равновесного существования воды в условиях земной поверхности или близповерхностных средах.

М. Дж. Пурбэ [Pourbaix, 1963] показал, что с позиций окисления — восстановления воду можно рассматривать нейтральной при условии, когда $P_{H_2} = 2P_{O_2}$. В этом случае, как показывают соответствующие расчеты, вода характеризуется следующими значениями парциальных давлений водорода и кислорода (атм): $10^{-27,56}$ и $10^{-27,86}$ соответственно, или в пересчете на окислительно-восстановительный потенциал Eh = $= +0{,}4$ В. Состояние воды, характеризуемое приведенными значениями P_{O_2} и P_{H_2}, а также pH = 7,0, М. Дж. Пурбэ предложил называть *абсолютной нейтральностью воды.*

Данные по реальным природным средам были обобщены Л. Г. Бааc-Беккингом, И. Р. Капланом и Д. Муром (1963), которые показали, что в целом фактические материалы хорошо согласуются с теоретическими построениями. При этом на диаграмме pH — Eh природные среды занимают несколько более узкую область по сравнению с теоретически рассчитанной (рис. 1.8).

При повышении температуры константы разложения и диссоциации

Таблица 1.1

Зависимость отрицательного логарифма констант диссоциации и разложения воды от температуры

Реакция	Температура, °C								Автор
	0	25	50	100	150	200	300	350	
$H_2O=H^++OH^-$	14,94	14,0	13,26	12,24	11,66	11,37	11,39	11,6	[Наумов и др., 1971]
$2H_2O=2H_2+O_2$	—	83,1	75,4	63,1	53,7	46,2	35,4	28,4	[Шварцев, 1975]

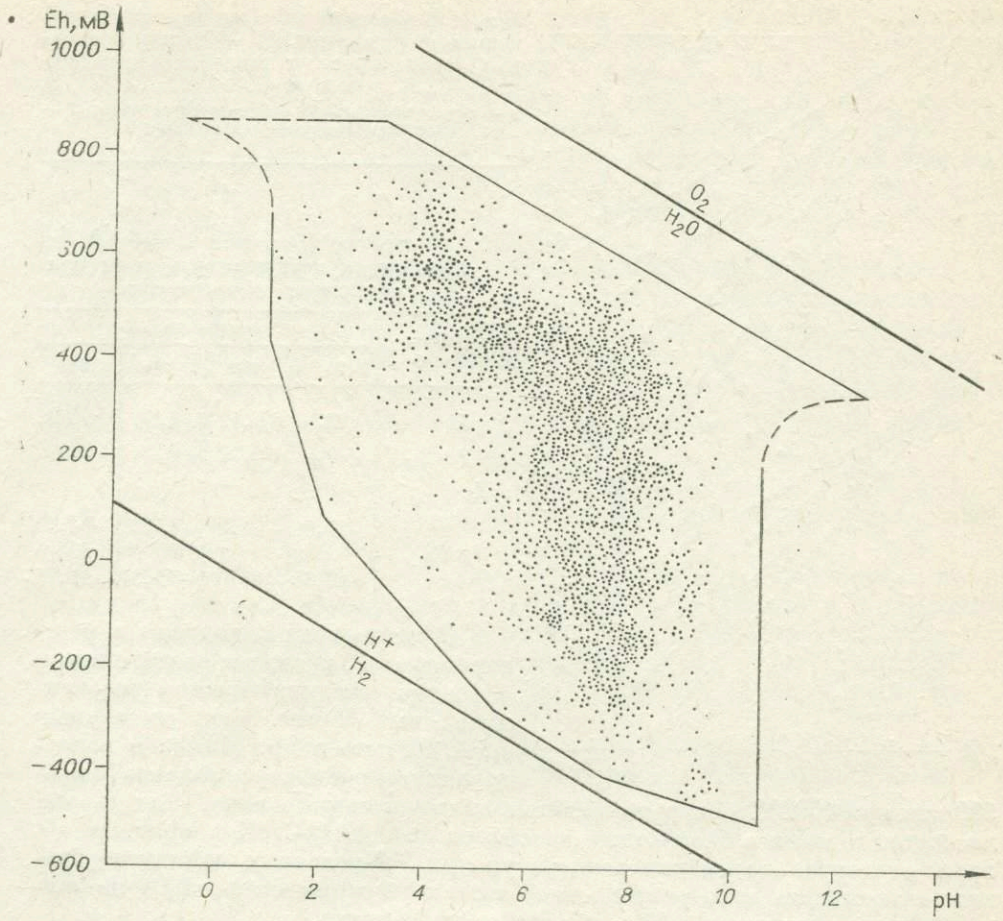


Рис. 1.8. Распределение значений Eh и pH природных водных сред [Баас-Беккинг и др., 1963].

воды резко увеличиваются (табл. 1.1), что приводит к значительному сокращению поля устойчивости воды на диаграмме pH — Eh (рис. 1.9). Естественно, что при этом устойчивость самой воды при всех значениях pH и Eh также резко уменьшается.

Очень важно и то обстоятельство, что с увеличением температуры не только уменьшается поле устойчивости воды, но и смещается его положение в координатах pH — Eh в область более низких значений. Все это приводит к значительному изменению значений параметров, характеризующих абсолютную нейтральность воды (см. рис. 1.9). Итогом всех этих изменений является резкое увеличение в воде парциальных давлений водорода, кислорода, концентрации ионов H^+ и OH^-, т. е. всех продуктов диссоциации и разложения воды (табл. 1.2).

Вопрос о степени диссоциации и разложения воды в надкритическом ее состоянии слабо изучен и дискуссионен. Однако существующие данные дают основание полагать, что с повышением температуры роль диссоциированной формы воды возрастает. Так, В. А. Ильин (1972), исходя из того факта, что геотермобары и критические кривые состояния воды не пересекаются, считает возможным экстраполировать свойства воды, в частности ее диэлектрическую проницаемость, в область надкритического состояния.

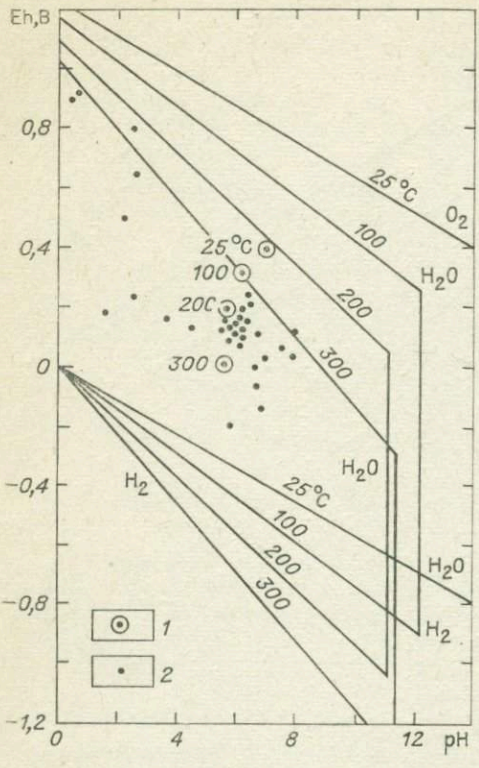


Рис. 1.9. Пределы устойчивости свободной воды в координатах pH — Eh при различных температурах и давлениях насыщенного пара.

1 — точки абсолютной нейтральности воды; *2* — анализы современных гидротерм.

Таблица 1.2

Абсолютная нейтральность воды при различных температурах

Показатель	Температура, °С			
	25	100	200	300
pH	7,0	6,12	5,68	5,70
Eh, В	+0,4	+0,32	+0,19	+0,02
$\lg P_{O_2}$, атм	−27,86	−21,23	−15,63	−12,00
$\lg P_{H_2}$, атм	−27,56	−20,93	−15,33	−11,70

В магме вода находится в растворенном в расплаве состоянии и образует молекулярные и диссоциированные формы. Так, по данным А. А. Кадика и др. (1971), в водно-гранитном расплаве в области 300—500 атм при 1000°С вся растворенная вода диссоциирована. Также она диссоциирована и в базальтовом расплаве при 1200°С. Наоборот, в области относительно низких температур при *TP*-условиях солидуса гранита и пегматита доля растворенной воды в диссоциированной форме равна 60, а в молекулярной 40% общего ее количества.

Таким образом, изменение структурных особенностей воды с повышением температуры влечет и изменение ряда ее физических и термодинамических свойств, а следовательно, и ее устойчивости как химического соединения. По мере увеличения температуры свободная энергия образования воды уменьшается, энтропия увеличивается, т. е. вода переходит на более высокий, но менее устойчивый энергетический уровень.

1.3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

В земной коре, кроме свободной воды, широко распространены связанные воды, отличие которых состоит в том, что их молекулы взаимодействуют не только и не столько между собой, но и с поверхностью твердого тела. В связанных водах под воздействием поверхностных сил твердого тела происходит искажение структурных связей и соответственно изменение их физических и термодинамических свойств.

Причины изменения структуры связанной воды одним из первых вскрыл Г. Б. Бокий (1961), который показал, что на поверхности слоистых глинистых минералов существуют энергетические «ямы», или «пустоты», попадая в которые молекулы воды теряют водородные связи со своими соседями и, будучи адсорбированными, не образуют монослоя. Работы последних лет, посвященные непосредственному структурному исследованию системы глина — ионы — вода, не противоречат представлениям Г. Б. Бокия [Райтбурд, Слонимская, 1970].

Взаимодействие связанной воды с твердым телом определяется не только толщиной пленки воды, но и особенностями кристаллохимии его поверхности. Так, среди глинистых минералов П. М. Райтбурд и М. В. Слонимская выделяют две группы: 1) минералы, имеющие электрически неуравновешенные решетки (монтмориллонит, гидрослюда), и 2) минералы, имеющие электрически уравновешенные решетки (каолинит, галлуазит). Структура связанной воды у этих двух групп минералов различна: предполагают, что это вызвано влиянием обменных катионов — одним из возможных центров адсорбции.

Толщина пленки связанной воды в значительной степени зависит от природы адсорбирующего вещества, от его свободной поверхностной энергии, определяющей степень искажающего воздействия на структуру воды, и может значительно изменяться в разных системах. Так, по данным различных авторов, обобщенным А. М. Блохом (1969), толщина пленки связанной воды в системе песок — вода достигает 10 000 Å, грунт — вода — 18 000, кварц — вода — 2790, слюда — вода — 20 000 Å.

Используя различную степень связи воды с глинистыми минералами, Р. И. Злочевская и др. (1977) выделяют следующие энергетически различные категории связанной воды в глинах.

1. Вода, адсорбированная наиболее активными адсорбционными центрами поверхности, образующая с ними ионно-дипольные и водородные связи и обладающая наибольшей энергией взаимодействия. Количество такой воды близко к объему воды условного «монослоя» и составляет приблизительно 10—20% величины «максимальной гигроскопической влажности».

2. Вода, адсорбированная твердой поверхностью за счет сил их молекулярного взаимодействия «дальнего» порядка. Количество такой воды варьирует от величины, близкой или несколько меньшей «максимальной гигроскопической влажности» до «максимальной молекулярной влагоемкости» (по А. Ф. Лебедеву).

3. Вода переходного состояния между связанной и свободной, удерживаемая в объеме породы за счет менисковых сил и сил «поверхностного осмоса».

Количество всех трех категорий связанной воды обусловливает «максимальную молекулярную влагоемкость» породы, которая, как известно, может достигать 40—50 вес.%.

Обобщая данные по свойствам граничных слоев воды, Б. В. Дерягин (1973) по результатам прямых экспериментальных исследований заключает, что в связанной воде обнаружены резкие отклонения от объемных значений следующих структурно-чувствительных свойств: вязкости, сдвиговой упругости и прочности, коэффициента диффузии, теплового расширения, теплопроводности, теплоемкости и энтальпии, диэлектрической проницаемости и оптической анизотропии. Исчезновение аномалии теплового расширения у воды, заполняющей капилляры с поперечником порядка сотен ангстрем, по мнению Б. В. Дерягина, свидетельствует о более плотной структуре связанной воды, которая в меньшей степени контролируется водородными связями.

К еще более определенным выводам приходит А. М. Блох (1970), который на основе имеющихся фактических данных о плотности, вязкости, поверхностном натяжении, температуре замерзания, степени диссоциации и других свойствах связанной воды приходит к выводу, что «вода в природных минеральных системах испытывает влияние поверхностных сил, которые изменяют ее физические свойства в том же направлении, что и увеличивающаяся температура» (с. 128).

Сделанный вывод базируется на экспериментально установленных закономерностях увеличения по мере приближения к поверхности твердо-

3728

го тела значений вязкости, удельной электропроводности, степени диссоциации и двупреломления воды и, наоборот, уменьшения упругости пара, температуры замерзания и диэлектрической проницаемости. Поэтому с заключением А. М. Блоха об изменении свойств связанной воды в том же направлении, которое наблюдается при увеличении температуры, в общих чертах можно согласиться, но надо иметь в виду, что в этом случае возможны и совершенно неожиданные эффекты в изменении свойств воды.

Среди последних особого внимания, по мнению С. Л. Шварцева (1975), заслуживает экспериментально установленный факт резкого увеличения степени диссоциации связанной воды и обусловленный этим эффект протонизации молекул абсорбционно-связанной воды в условиях влияния сильно поляризующего поля значительной концентрации одноименно заряженных противоионов (обменных катионов) двойного электрического слоя [Fripiat e. a., 1965; Touillaux e. a., 1968; Mortland, 1968; Heller-Kallai e. a., 1973; Злочевская и др., 1977; и др.] Так, исследованиями Дж. Дж. Фрипиата с соавторами методами магнитного резонанса, кондуктивометрии и диэлектрометрии установлено, что вода, адсорбированная Na—Ca-монтмориллонитом, характеризуется константой диссоциации, равной $10^{-7,15}$, т. е. превышающей константу диссоциации обычной воды почти на семь математических порядков.

Используя приведенные значения константы диссоциации связанной воды, установленную А. М. Блохом направленность изменения свойств связанной воды, а также известное уравнение Вант-Гоффа, отражающее зависимость между константой равновесия реакции и абсолютной температурой, мы рассчитали значения параметров, характеризующих абсолютную нейтральность воды в монтмориллоните (табл. 1.3).

Как показывают данные табл. 1.3, связанная вода отличается от свободной высокими концентрациями ионов H^+ и OH^-, высокими парциальными давлениями кислорода и водорода, низкими значениями pH и Eh, высокими значениями констант диссоциации и разложения, т. е. в целом уменьшением термодинамической устойчивости воды. В связанном состоянии вода по своей устойчивости уже при обычных температурах приближается ко многим другим природным соединениям, таким как угольная, фосфорная, кремниевая кислоты, сероводород и другие газы.

Важной чертой прочно связанной воды является ее низкая растворяющая способность, обусловленная уменьшением числа водородных связей. В последнее время это положение подтверждается экспериментальными

Таблица 1.3

Некоторые физические и термодинамические свойства свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности

Показатель воды	Свободная вода	Связанная вода
pH	7,0	3,6
Eh, В	0,4	—0,15
Парциальное давление O_2, атм	$10^{-27,86}$	$10^{-5,86}$
» » H_2, атм	$10^{-27,56}$	$10^{-5,56}$
Константа диссоциации	$10^{-14,0}$	$10^{-7,15}$
» разложения	$10^{-83,1}$	$10^{-17,0}$
$\Delta F_{обр} H_2O$, ккал	—56,69	—37,7
$\Delta F_{обр} OH^-$, ккал	—37,595	—6,1
Плотность, г/см^3	1,0	1,4
Диэлектрическая постоянная	78,3	10—20

данными. Так, измерение растворимости NaF в связанной воде монтмориллонита методом ЯМР подтвердило концепцию нерастворяющего объема, выдвинутую в свое время А. В. Трофимовым и А. В. Думанским. Толщина нерастворяющей пленки равна одному молекулярному слою воды [Краснушкин и др., 1980].

Для решения таких важных для геологии вопросов, как диагенез, катагенез и метаморфизм горных пород, метаморфизм органического вещества, генезис углеводородов, многих газов, рудообразующих растворов и, конечно, формирование состава подземных вод, требуется изучение связанных вод, что неоднократно подчеркивалось еще В. И. Вернадским (1960). Возможные пути решения некоторых из гидрогеохимических задач с учетом низкой термодинамической устойчивости связанных вод освещаются в следующих главах работы.

ЛИТЕРАТУРА

Аджено М. О природе водородной связи и структуре воды.— В кн.: Значение структурных особенностей и водных растворов для геологической интерпретации. М., 1968.

Баас-Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Проблемы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред.— В кн.: Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963, с. 11—84.

Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов.— Усп. физ. наук, 1934, т. 14, № 5, с. 586—644.

Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.

Блох А. М. О свойствах связанной воды при повышенных температурах.— Литология и полезные ископаемые, 1970, № 5, с. 120—130.

Бокий Г. Б. Кристаллохимические соображения о поведении воды в мерзлых глинистых грунтах.— Вестн. МГУ. Геология, 1961, № 1, с. 15—21.

Вернадский В. И. Избр. соч. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 652 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Дерягин Б. В. Итоги исследования свойств граничных слоев жидкостей и их роль в устойчивости дисперсных систем.— В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 30—38.

Злочевская Р. И., Королев В. А., Кривошеева З. А., Сергеев Е. М. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под воздействием повышающихся температур и давлений.— Вестн. МГУ. Геология, 1977, № 3, с. 80—90.

Ильин В. А. Состояние и свойства воды в глубоких горизонтах земной коры.— Изв. вузов. Геол. и разведка, 1972, № 10, с. 77—82.

Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971. 267 с.

Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 462 с.

Краснушкин А. В., Квливидзе В. И., Языкина И. В. К вопросу о растворяющей способности связанной воды.— В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 99—104.

Летников Ф. А., Кащеева Т. В., Минцис А. Ш. Активированная вода. Новосибирск: Наука, 1976. 135 с.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

Райтбурд Ц. М., Слонимская М. В. Современные представления о системе глинистые минералы — катионы — связанная вода.— В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 1. М.: Изд-во МГУ, 1970, с. 78—101.

Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

Херд Д. Введение в химию гидридов. М.: ИЛ, 1955. 239 с.

Хори Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 400 с.

Шварцев С. Л. Разложение и синтез воды в процессах литогенеза.— Геол. и геофизика, 1975, № 5, с. 60—69.

Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.

Fripiat I. I., Ielli A., Poncelet G., Andre I. Thermodynamic properties of absorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicas.— J. Phys. Chem., 1965, v. 69, N 7, p. 21—85.

Heller-Kallai L., Yariv S., Reimer M. The formation of nydroxy interlayers in smectites under the influence of organic bases.— Clay Miner., 1973, v. 10, N 1, p. 35—40.

Mortland M. M. Protonation of compounds at clay mineral surfaces.— In: 9th Intern. Congr. Soil Sci. Trans. V. 1, Sydney, 1968, p. 691—699.
Pourbaix M. J. Atlas d'équilibres éléctrochimiques à 25°C. Paris, 1963.
Touillaux R., Salvador P., Vandermeersche C., Fripiat I. I. Study of water layers absorbed on Na- and Ca-montmorillonite by pulsed nuclear magnetic resonance technique — Israel J. Chem., 1968, v. 6, N 3, p. 337—348.

2. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные воды представляют собой сложные природные растворы, содержащие в своем составе все известные химические элементы в виде простых и сложных ионов, комплексных соединений, растворенных или газообразных молекул. Еще В. И. Вернадский указывал, что в каждой капле, как в микрокосме, отражается состав космоса. Исследования последних лет особенно убедительно подтверждают положения выдающегося исследователя: из 87 стабильных химических элементов, известных в земной коре, более 70 обнаружены в подземных водах, и нет никаких сомнений в том, что все остальные также будут установлены при повышении чувствительности аналитических методов.

Сложность состава подземных вод определяется не только присутствием в них большого числа химических элементов, но и различным количественным содержанием каждого из них, которое к тому же резко меняется в различных типах вод, а также разнообразием растворенных форм каждого элемента. Достаточно сказать, что в подземной воде всегда имеются разнообразные ионы подавляющей части химических элементов, растворенные и газообразные молекулы, естественные и искусственные изотопы многих элементов, сложные органические соединения, образующие совершенно уникальный класс растворенных веществ, многие живые и мертвые микроорганизмы (бактерии), механические и коллоидные вещества разного состава, сложные органоминеральные и другие комплексы и т. д. Различное соотношение всех этих соединений наряду с количественным изменением содержаний каждого из элементов обусловливает большое разнообразие подземных вод, насчитывающих, по мнению отдельных авторов, до нескольких тысяч гидрогеохимических типов.

2.1. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ. ПРОБЛЕМА КЛАРКОВ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЫ

Большое разнообразие состава подземных вод делает задачу выявления наиболее характерных геохимических особенностей одной из трудных. Дело в том, что специфичность того или иного объекта обычно легко выявляется, когда известны параметры его распределения. К сожалению, для поземных вод до настоящего времени известны только пределы содержаний отдельных элементов и их суммы, которые обычно и используются при характеристике подземной гидросферы.

Однако, используя только пределы содержаний отдельных элементов и общей минерализации, нельзя выявить наиболее важные особенности состава подземных вод. Как и в горных породах, в подземных водах имеются случаи аномального концентрирования химических элементов, образующих месторождения, формирование которых обусловлено особыми специфическими обстановками, которые нельзя распространять на всю гидросферу.

Специфика того или иного объекта земной коры может быть достаточно полно выявлена путем изучения кларковых содержаний химиче-

Таблица 2.1

Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза

Химический компонент	Грунтовые воды выщелачивания					Грунтовые воды континентального засоления	Средний состав вод зоны гипергенеза
	тропические и субтропические области	области многолетней мерзлоты	области умеренного климата	горные области	среднее		
1	2	3	4	5	6	7	8
pH	6,40	6,68	6,82	7,11	6,75	7,50	6,92
HCO_3^-, мг/л	96,5	98,8	212	120	132	344	174
SO_4^{2-}	8,87	5,88	14,7	18,3	11,9	328	75,1
Cl^-	10,6	5,58	10,9	6,13	8,30	202	47,0
NO_3^-	1,87	0,61	1,43	2,76	1,67	10,4	3,41
F^-	0,42	0,19	0,37	0,29	0,32	0,97	0,45
NO_2^-	0,07	0,03	0,08	—	0,06	0,50	0,14
Na^+	13,9	9,46	23,8	9,85	13,9	172	45,5
Ca^{2+}	16,6	20,8	37,3	29,8	26,1	115	43,9
Mg^{2+}	8,07	6,36	10,5	8,54	8,37	59,4	18,6
K^+	2,25	1,15	3,04	1,20	1,94	15,2	4,59
NH_4^+	0,06	0,79	0,44	0,37	0,42	1,11	0,56
SiO_2	21,9	9,63	14,3	15,2	15,3	26,0	17,4
Сумма . . .	181	159	328	202	220	1273	431
$CO_{2\,(св)}$, МГ	63,1	12,4	20,0	8,11	25,9	26,3	26,0
$C_{орг\,(нел)}$, атм	5,06	10,0	8,36	1,62	6,23	4,30	5,86
P_{CO_2}, атм	$10^{-1,6}$	$10^{-1,8}$	$10^{-1,8}$	$10^{-2,2}$	—	$10^{-2,2}$	—
Fe, мкг/л	302	290	759	559	482	825	547
Al	225	300	247	304	269	317	279
Sr	54,4	23,8	245	109	108	493	185
Br	—	50	206	100	101	509	183
Mn	40,1	15,1	42,0	29,7	31,7	120	49,4
P	71,6	24,1	68,2	80,0	61,0	43,4	57,5
B	37,7	10,0	45,2	20,1	28,2	95,8	41,8
Zn	37,6	27,4	25,2	14,4	28,0	57,6	34,0
Ba	7,80	9,55	16,7	14,1	12,0	50,1	19,6
I	12,0	0,75	9,39	2,0	6,02	56,5	16,1
Li	2,20	5,03	16,4	6,03	7,41	40,3	14,0
Ti	3,30	3,99	12,0	8,63	6,98	25,4	10,7
Cu	5,02	2,34	4,85	6,83	4,78	8,88	5,58
U	<0,90	0,32	2,10	1,97	1,32	11,5	3,40
Ni	4,95	1,77	2,35	2,29	2,84	4,57	3,31
Cr	2,25	2,34	1,87	2,81	2,32	5,22	2,90
Rb	2,20	1,5	2,35	1,76	2,00	3,08	2,22
Pb	2,05	1,52	1,94	2,49	2,00	3,07	2,21
As	<2,0	0,86	2,64	2,31	1,95	2,55	2,07
Mo	1,55	0,78	1,04	2,34	1,43	4,72	2,06
V	1,35	0,69	1,60	1,11	1,09	3,02	1,55
Sb	—	1,93	1,05	1,35	1,44	1,81	1,53
Zr	—	0,98	2,31	0,55	1,28	1,36	1,30
Hg	—	—	0,61	0,91	<0,76	1,20	<0,91
Se	—	—	<0,37	<1,07	<0,77	<3,06	<0,91

Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Co	<1,10	0,32	0,42	0,72	0,64	1,21	0,75
Ga	<1,5	0,42	0,68	0,10	0,40	0,86	0,49
Th	—	0,07	0,08	—	0,08	1,80	0,42
Sn	<1,5	0,36	0,58	0,37	0,43	0,35	0,41
Cd	<0,7	—	0,15	<0,43	<0,29	0,44	<0,33
Ag	0,19	0,29	0,20	0,33	0,25	0,44	0,29
Be	<0,3	0,03	<0,26	<0,25	<0,21	0,48	<0,27
Au	—	<0,012	0,008	<0,014	<0,011	<0,084	<0,025
Ra, 10^{-12} г/л	<0,29	—	0,23	1,07	0,53	4,22	1,27

ских элементов, которые для подземных вод, к сожалению, до сих пор не известны. Сложилась своего рода парадоксальная ситуация: имеются кларки для всех типов пород, почв, растений, речных и морских вод, и только для подземных вод они отсутствуют. Такое положение, с одной стороны, объясняется сложным характером распределения химических элементов в подземных водах, а с другой — подчеркивает недостаточное внимание к геохимии подземных вод со стороны геологической науки.

В последние годы появились обобщающие работы по геохимии пресных, соленых вод и рассолов, термальных вод, современных гидротерм, иловых, поровых и других вод [Бунеев, 1956; Тагеева, Тихомирова, 1962; Пиннекер, 1966; Валяшко, 1963; Щербаков, 1968; Питьева, 1969; Эллис, 1970; Крюков, 1971; Шишкина, 1972; Крайнов, 1973; Ломоносов, 1974; Басков, Суриков, 1975; Лебедев, 1975; Посохов, 1975; Никитина, 1977; Голева, 1977; Schoeller, 1956; White e. a., 1963; Uzumasa, 1965; Waring, 1965; Tardy, 1969; Hem, 1970; Collins, 1975; и др.]. Однако средние содержания химических элементов в подземных водах ни в перечисленных работах, ни в других не приводятся. Исключение в этом плане составляют только воды зоны активного водообмена, для которых в последнее время такие данные были получены [Zyka, 1972; Шварцев, 1978].

В. Зыка на основе обработки большого числа анализов рассчитал средний суммарный состав пресных подземных, речных и озерных вод главным образом умеренной климатической зоны. И хотя подземные воды суммированы им с поверхностными и поэтому их специфика в значительной мере снивелирована, важность полученных средних содержаний большого числа химических элементов в водах исключительно велика.

С. Л. Шварцев (1978), использовав более 25 тысяч химических анализов, рассчитал среднее содержание 50 химических элементов в подземных водах основных ландшафтных зон земного шара, отдельных гидрогеологических провинций и зоны гипергенеза в целом (табл. 2.1).

Сравнительный анализ приведенных в таблице данных показывает, что наиболее пресными по средним данным являются подземные воды провинции с развитием многолетней мерзлоты, которые характеризуются гидрокарбонатным магниево-кальциевым составом с общей минерализацией 0,16 г/л, слабокислым характером среды, повышенными содержаниями растворенных органических веществ и повышенными значениями парциального давления CO_2.

Весьма пресные, с минерализацией 0,18 г/л, гидрокарбонатные натриево-магниево-кальциевые воды формируются и в условиях тропических и субтропических областей. Важной особенностью их является наибольшая для подземных вод кислотность, наиболее высокие среди вод выщелачивания содержания кремнезема, относительно высокие — калия и самые высокие — свободной углекислоты при относительно низких концентрациях $C_{орг}$.

Следующей по мере увеличения степени минерализации подземных вод является область горных массивов, в пределах которой также формируются пресные гидрокарбонатные магниево-кальциевые воды с минерализацией 0,2 г/л и характерной для них относительно повышенной щелочностью, обусловленной недостаточным нейтрализующим влиянием органических веществ. Подземные воды горных областей, в отличие от других, содержат наименьшие количества растворенного ($C_{орг}$) и минерализованного ($CO_{2(св)}$) органического вещества. Рост общей минерализации подземных вод в рассматриваемых условиях определяется более активным накоплением в растворе гидрокарбонатов и сульфатов кальция.

Наиболее минерализованы среди вод выщелачивания подземные воды областей умеренного климата, развитые на платформах, реже на щитах и древних складчатых сооружениях. Относительно небольшой водообмен приводит к формированию в этих условиях близких к нейтральным гидрокарбонатных натриево-кальциевых вод с общей минерализацией 0,33 г/л. Рост суммы солей происходит в основном за счет гидрокарбонатов всех основных катионов, т. е. складывается из сумм продуктов минерализации органического вещества (CO_2) и продуктов разрушения горных пород (катионы).

Средний состав подземных вод выщелачивания может быть представлен в виде следующей формулы Курлова:

$$M_{0,22}\frac{HCO_3\,80SO_4\,9{,}3Cl\,8{,}5NO_3\,1{,}5F\,0{,}7}{Ca\,49\,Mg\,26\,Na\,24\,K\,1{,}0}\,pH\,6{,}75,$$

т. е. эти воды умеренно пресные, слабокислые, гидрокарбонатные магниево-кальциевые.

В отличие от вод выщелачивания грунтовые воды континентального засоления солоноватые, слабощелочные, гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные магниево-кальциево-натриевые и их состав выражается в виде следующей формулы Курлова:

$$M_{1,27}\frac{SO_4\,37{,}2Cl\,30{,}9HCO_3\,30{,}6NO_3\,0{,}9F\,0{,}4}{Na\,40{,}3\,Ca\,31{,}0\,Mg\,26{,}6\,K\,2{,}6}\,pH\,7{,}50.$$

Формулу Курлова среднего химического состава подземных вод зоны гипергенеза, рассчитанного С. Л. Шварцевым, исходя из принятого им соотношения между распространением вод выщелачивания и вод континентального засоления как 4 : 1, можно представить как:

$$M_{0,43}\frac{HCO_3\,49{,}1SO_4\,26{,}9Cl\,22{,}8NO_3\,0{,}9F\,0{,}3}{Ca\,37{,}6\,Na\,33{,}8\,Mg\,26{,}6\,K\,2{,}0}\,pH\,6{,}92,$$

т. е. рассматриваемые воды умеренно пресные, практически нейтральные, сульфатно-гидрокарбонатные магниево-натриево-кальциевые.

Среди подземных вод нижней гидродинамической зоны на платформах развиты седиментогенные воды, в той или иной мере смешанные с инфильтрогенными. Типичны в этом отношении воды Западно-Сибирского артезианского бассейна, который можно использовать в качестве своеобразного эталона.

В самом деле, крупнейший в мире Западно-Сибирский артезианский бассейн сложен платформенными в основном песчано-глинистыми отложениями морского и континентального генезиса, которые образовались в условиях нормальной или в отдельных случаях пониженной солености вод морского бассейна [Геология..., 1975]. Среднее содержание химических элементов для вод нижнего гидрогеологического этажа этого бассейна получено А. Э. Конторовичем [там же] и В. М. Матусевичем (1976) путем обобщения многочисленных данных (табл. 2.2).

Сравнительный анализ данных табл. 2.1 и 2.2 показывает, что воды глубоких горизонтов рассматриваемого бассейна содержат химические

Таблица 2.2

Среднее содержание химических элементов в водах Западно-Сибирского артезианского бассейна

Компонент	Подземные воды	Воды мирового океана	Степень относительного концентрирования (по хлору)	Компонент	Подземные воды	Воды мирового океана	Степень относительного концентрирования (по хлору)
pH	6,95*	—	—	Zn, мкг/л	513,6	10,0	106
Cl^-, г/л	9,4	19,35	1,0	Rb	380	120	6,52
SO_4^{2-}	0,015	2,70	0,001	Cs	130	0,5	536
HCO_3^-	0,65*	0,16	8,35	Ni	37,2	2,0	38,3
Na^+	6,2	10,7	1,19	Hg	21,6**	0,08	557
Ca^{2+}	1,2	0,40	6,20	Cr	17,2	0,05	710
Mg^{2+}	0,17	1,35	0,26	Ti	14,2	1,0	29,3
K^+	0,125	0,38	0,68	As	13,3	3,0	9,14
SiO_2	0,03	0,006	10,3	Cu	11,5	3,0	7,92
				Co	8,7	0,5	35,8
Сумма ...	17,8	35,5	1,03	V	8,5	2,0	8,78
				Pb	8,1	0,1	167
Ba, мг/л	695**	0,03	47 800	Mo	5,3	10,0	1,09
Sr	183,2	8,0	47,3	Sb	5,1	0,5	21,1
Br	51,6	65,0	1,63	Tl	5,0	0,01	1003
Fe	17,3	0,01	3560	Sn	4,1	3,0	2,82
NH_4	16,0*	0,52	63,5	Zr	2,8	—	—
F	14,5**	1,3	23,0	La	2,5	0,3	17,2
B	13,4	4,6	6,0	Ag	1,9	0,3	13,0
I	12,3	0,06	423	Ga	0,39	0,03	26,8
Li	2,7	0,2	27,8	Bi	0,19	0,2	1,95
Mn	1,1	0,002	1132	Ge	0,12	0,07	3,53
				Au	0,10	0,004	51,6

* По данным С. Л. Шварцева и С. П. Кузьмина (1977).
** Среднее значение, вероятно, завышено.

элементы (кроме SO_4^{2-} и Ca^{2+}) в более высоких, чем воды зоны активного водообмена, концентрациях. Если, однако, учесть, что общая минерализация первых выше, чем вторых, в 41 раз, то степень концентрирования подавляющего большинства элементов в глубоких водах оказывается значительно более низкой, чем это могло бы быть при пропорциональном их накоплении. И только Cl, Na, Sr, Br, B, Ba, I, Li, Rb при таком сравнении оказываются сконцентрированными значительно выше нормы.

Важно сравнить также состав подземных вод и морских, которые служили источником первых. Чтобы такое сравнение было более объективным, необходимо ввести поправочный коэффициент на возможное разбавление морской воды путем приведения концентраций хлора к одному показателю (см. табл. 2.2). Оказалось, что степень концентрирования химических элементов, кроме SO_4^{2-}, Mg^{2+} и K^+, в подземных водах выше, чем в морских; особенно она велика у бария, железа, марганца, таллия (>1000), иода, цинка, цезия, ртути, хрома, свинца (100—1000), кремния, иона аммония, фтора, лития, никеля, титана, кобальта, сурьмы, лантана, серебра, галлия и золота (10—100). В то же время для SO_4^{2-} коэффициент концентрирования равен только 0,001.

Таким образом, воды Западно-Сибирского бассейна коренным образом отличаются как от пресных инфильтрогенных, так и от морских. Это обстоятельство подчеркивает специфичность и уникальность подземной

гидросферы, которую нельзя идентифицировать с водами морей и океанов. Различие этих двух типов вод наглядно выступает и при сравнении формул Курлова:

подземные воды —

$$M_{17,8}\frac{Cl96\ HCO_3 3{,}6 SO_4 0{,}4}{Na78\ Ca17\ Mg5}\ pH6{,}95,$$

океаническая вода —

$$M_{35,5}\frac{Cl90\ SO_4 9{,}4 HCO_3 0{,}6}{Na79\ Mg19\ Ca2{,}0}\ pH7{,}8,$$

хотя и те, и другие хлоридные натриевые.

Кроме рассмотренных соленых вод широко распространены в земной коре концентрированные рассолы, связанные с соленосными формациями платформенных областей [Зайцев, 1968; Валяшко, 1963]. Типичный пример таких рассолов — Ангаро-Ленский бассейн. Наиболее полно их химический состав был изучен Е. В. Пиннекером (1966), данными которого мы воспользуемся (табл. 2.3). Видно, что содержание большей части макрокомпонентов растет по мере концентрирования рассолов. При этом рост части элементов резко превышает общий рост солености. Так, при переходе от слабых рассолов к предельно насыщенным общая минерализация возрастает в 6,1 раза, а содержание стронция — в 187, калия — в 135, брома — в 70, кальция — в 54, магния — в 35 раз. Содержание сульфат-иона, наоборот, уменьшается более чем в 52 раза.

Средние содержания элементов в рассолах Ангаро-Ленского бассейна представлены в табл. 2.4, в которой приведен также состав морской воды на стадии садки галита, по данным М. Г. Валяшко (1963), а отдельных микрокомпонентов — по данным И. К. Жеребцовой и Н. Н. Волковой (1966). Если судить по общей минерализации и содержанию хлора, то средний состав рассолов Ангаро-Ленского бассейна близок составу морской рапы, формирующейся на стадии садки галита. Это естественно,

Таблица 2.3

Средний состав рассолов различной степени концентрирования Ангаро-Ленского бассейна, г/л

Тип рассолов	Кол-во анализов	pH	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-
Слабые	22	7,2	0,143	31,5	0,43	2,85	50,4
Крепкие	16	6,4	3,68	85,4	3,15	21,3	173
Весьма крепкие	22	5,3	11,2	35,1	13,2	77,3	238
Предельно насыщенные	4	5,1	19,3	8,53	15,0	153	341
Среднее	64	6,0	8,58	40,2	7,95	63,3	201

Окончание табл. 2.3

Тип рассолов	Кол-во анализов	Br^-	I^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Sr^{2+}	M
Слабые	22	0,10	0,001	4,13	0,26	0,032	89,7
Крепкие	16	1,72	0,003	1,82	0,21	0,89	289
Весьма крепкие	22	4,90	0,007	0,36	0,36	3.36	378
Предельно насыщенные	4	6,97	0,004	0,08	1,08	6,04	546
Среднее	64	4,42	0,004	1,60	0,48	2,58	330

так как в бассейне широко развиты отложения каменной соли. Однако сходство сравниваемых типов рассолов на этом и заканчивается, поскольку содержания всех других элементов в них оказываются резко различными. Относительно морской рапы подземные рассолы сильно обогащены кальцием и стронцием и в меньшей мере бромом, литием, калием и рубидием. Одновременно они резко обеднены сульфат-ионом и в меньшей мере натрием, магнием и бором. Все это еще раз свидетельствует о своеобразии состава подземной гидросферы.

Сопоставим данные табл. 2.2 и 2.4. Абсолютное содержание подавляющей части химических элементов в рассолах Ангаро-Ленского бассейна значительно выше, чем в водах Западно-Сибирского. Исключение составляют только Ba, I, F, Cs и Ni, содержания которых в первом бассейне ниже, чем во втором. Но если учесть, что общая минерализация рассолов в 18,5 раза выше, чем соленых вод, то окажется, что относительное концентрирование многих элементов в рассолах Ангаро-Ленского бассейна ниже, чем в водах Западно-Сибирского, что и отражено в последней колонке табл. 2.4. Более высокая степень концентрирования характерна примерно для половины сравниваемых элементов: хлора, брома, сульфат-иона, кальция, калия, магния, марганца, бария, свинца, меди, серебра, хрома, титана и лантана. Следовательно, при увеличении солености подземных рассолов далеко не все химические элементы способны в них концентрироваться, а только подвижные в конкретных геохимических условиях среды.

Приведенные данные охватывают воды верхней гидродинамической зоны и глубокие воды зоны замедленного водообмена платформенных областей. Кроме того, в земной коре широко распространены термальные воды горно-складчатых сооружений, областей активного современного или недавнего вулканизма, новейших тектонических движений, рифтовых зон, которые по генезису не всегда трактуются однозначно и, вероятно, различны. Эти воды распространены регионально, и поэтому также важно выявить особенности их химического состава.

Типичным регионом, в котором развиты термальные воды, может служить Тихоокеанский сегмент Земли, который характеризуется интенсивным проявлением современного вулканизма, активной сейсмичностью и исключительным разнообразием термальных вод, развитых в различных геологических структурах Тихоокеанского тектонического (подвижного) пояса и ложа Тихого океана. Геохимические данные по современным гидротермам этой обширной территории недавно были обобщены и систематизированы Е. А. Басковым и С. Н. Суриковым (1975), в работе которых приводится 128 полных анализов этих вод, а также ряд сокращенных на те или иные металлы. Эти данные и были положены в основу расчета средних содержаний химических элементов в гидротермах этого региона (табл. 2.5).

Полученные средние данные основного состава гидротерм Тихоокеанского сегмента в виде формул Курлова выглядят следующим образом:

$$M_{8,98}\,\frac{Cl80\,SO_4 16 HCO_3 4}{Na64\,Ca21\,Mg11K4}\,pH6{,}4,$$

т. е. гидротермы слабокислые солоноватые, хлоридные натриевые, с высокими содержаниями сульфатов, калия, кремнезема и многих металлов, в том числе мышьяка, ванадия, германия, железа, алюминия и др.

Для сравнения в табл. 2.5 приведены также и средние содержания химических элементов в гидротермах Байкальской рифтовой зоны. Макрокомпонентный состав последних рассчитан по данным И. С. Ломоносова (1974), а микрокомпонентный заимствован полностью из его же работы. При расчете использовалось от 34 до 78 анализов.

Таблица 2.4

Среднее содержание элементов в рассолах Ангаро-Ленского бассейна и морской рапе на стадии садки галита

Компонент	Рассолы Ангаро-Ленского бассейна	Морская рапа на стадии садки галита	Степень концентрирования элементов в рассолах относительно	
			морской рапы	соленых вод Западной Сибири
pH	6,0	—	—	—
Cl^-, г/л	201	188	1,0	21,4
Br^-	4,42	0,55	8,0	87
SO_4^{2-}	1,60	20,6	0,08	105
HCO_3^-	0,48	0,37**	1,3	0,74
Ca^{2+}	63,6	0,41	155	53
Na^+	40,2	101	0,4	6,5
K^+	8,58	3,24	2,7	68
Mg^{2+}	7,95	15,2	0,52	46,7
Sr^{2+}	2,58	0,025	103	14,1
SiO_2	0,30*	—	—	10
Сумма	330	329	1,0	18,5
Mn, мг/л	300*	—	—	272
Al	250*	—	—	—
Fe	220*	—	—	12,7
B	36,0***	200	0,18	2,7
Li	24,0	2,7	8,9	8,9
Ba	24,0	—	—	34,6
Pb	23,0	—	—	2840
Zn	7,0	—	—	13,7
Cu	6,0	—	—	520
Rb	5,0	1,59	3,1	13,1
J	4,0	2,48	1,6	0,32
Ag	2,0*	—	—	1050
Cr	1,6	—	—	93
Ti	1,3	—	—	91
F	0,6	—	—	0,04
La, мкг/л	160	—	—	64
Cs	60	—	—	0,46
V	50	—	—	5,9
Ni	10	—	—	0,27
Th	5,0	—	—	—
U	4,0	—	—	—
Ra, $\cdot 10^{-12}$ г/л	0,1	—	—	—

* Среднее содержание, вероятно, завышено.
** Сумма $HCO_3^- + CO_3^{2-}$.
*** Возможно, среднее содержание занижено.

Формула Курлова гидротерм Байкальской рифтовой зоны имеет следующий вид:

$$M_{0,98}\,\frac{HCO_3\,49SO_4\,33Cl18}{Na70\,Ca20\,Mg8\,K2}\,pH7,7,$$

т. е. эти воды слабощелочные, пресные, сульфатно-гидрокарбонатные натриевые. Несмотря на то, что в геохимическом отношении гидротермы

Таблица 2.5

Среднее содержание химических элементов в термальных водах Тихоокеанского сегмента и Байкальской рифтовой зоны

Компонент	Гидротермы		Степень концентрирования элементов в гидротермах Тихоокеанского сегмента относительно вод	
	Тихоокеанского сегмента	Байкальской рифтовой зоны	Западно-Сибирского бассейна	Ангаро-Ленского бассейна
1	2	3	4	5
pH	6,42	7,73	—	—
Cl^-, мг/л	4462	77,5	0,48	0,02
SO_4^{2-}	1241*	195	83	0,77
HCO_3^-	374**	363**	0,58	0,78
Na^+	1813	219	0,28	0,04
Ca^{2+}	518	55,0	0,43	0,008
K^+	245	8,2	2,0	0,03
Mg^{2+}	159	13,4	0,94	0,02
NH_4^+	44,1	—	2,7	—
SiO_2	129	47,5	4,3	0,43
Сумма	8985	978	0,5	0,03
Fe	28,9	—	1,7	0,13
B	22,1	0,4	1,6	0,61
Al	19,3	3,20	—	0,08
Br	6,81	0,94	0,13	0,002
F	5,13	9,94	0,35	8,5
Li	2,85	—	1,1	0,12
As	2,32	0,015	174	—
V	1,81	0,012	213	36
Mn	1,79	0,02	1,6	0,006
Zn	1,54	0,05	3,0	22
I	1,12	0,15	0,09	0,28
Sr, мкг/л	826	1260	0,005	0,0003
Ti	777	40	55	600
Rb	400	120	1,1	0,08
Cs	378	60	2,9	6,3
Ba	347	60	0,0005	0,014
Cr	345	9,0	20	0,21
Sb	200	40	39	—
Pb	98	10	12	0,004
Sc	89	—	—	—
Cu	86	20	7,5	0,014
Y	80	—	—	—
W	—	64	—	—
Co	56	10	6,5	—
Mo	26	4,0	4,9	—
Zr	24	7,0	8,6	—
Ge	22	7,0	183	—
Sn	21	65	5,1	—
Ga	19	6,0	49	—
Hg	16	1,2	0,7	—
Ag	11	3,0	5,8	0,006

Окончание табл. 2.5

1	2	3	4	5
Ni	9,6	5,0	0,26	1,0
Be	6,3	—	—	—
P	—	2,0	—	—

* Сумма SO_4^{2-} и HSO_4^-.

** Сумма $HCO_3^- + CO_3^{2-}$.

Байкальской рифтовой зоны относятся к другому типу как по значению pH и химическому составу, так и по величине общей минерализации, они содержат в повышенных концентрациях те же элементы (Si, Al, As, V, Ge, Rb, Ga), что и гидротермы Тихоокеанского сегмента, а по ряду элементов (F, Sn, Sr) даже превосходят их.

Специфика состава гидротерм выявляется особенно наглядно, если сравнить его с составами соленых вод и рассолов, что отражено в табл. 2.5 путем расчета степени концентрирования элементов в гидротермах Тихоокеанского сегмента относительно вод Западно-Сибирского бассейна и рассолов Ангаро-Ленского.

Анализ приведенных данных показывает, что, хотя гидротермы Тихоокеанского сегмента имеют соленость в два раза ниже, чем воды Западно-Сибирского бассейна, они содержат более высокие количества сульфат-иона, калия, иона аммония, кремнезема и почти всех микрокомпонентов. Особенно резко эти гидротермы обогащены As, V и Ge (более чем в 100 раз), а также сульфат-ионом, Ti, Cr, Sb, Pb, и Ga (от 10 до 100 раз). Если учесть разность в общей минерализации тех и других, то к этому могут быть также добавлены Ag, Sn, Zr, Co и Cu. Вместе с тем гидротермы сильно обеднены Sr и Ba и в меньшей мере Ni, I, Br и Na. Так проявляется способность термальных вод концентрировать одни элементы и не концентрировать другие.

Сравнение состава гидротерм и рассолов Ангаро-Ленского бассейна приводит к аналогичным выводам. Несмотря на различие в общей минерализации сравниваемых вод более чем в 30 раз, гидротермы содержат в более высоких концентрациях F, V, Zn, Ti и Cs, а с учетом степени концентрирования и многие другие микрокомпоненты, среди которых нельзя не назвать SO_4^{2-}, SiO_2, Fe, B, Li, I, Cr, и, вероятно, As, Ge, Ga, Hg и Sb. Одновременно гидротермы обеднены Mn, Sr, Pb и Ag.

Таким образом, обобщение имеющихся данных показывает, что генетически различные воды и воды различных геологических обстановок концентрируют разные элементы. Так, крепкие рассолы накапливают преимущественно Cl, Br, Ca, K, Sr, Ba, Li, Ag, Tl, Pb, La, соленые воды — Na, C, N, Zn, I, Cs, Ra, Hg, Au, Co, гидротермы — F, Si, Fe, Al, Mn, B, Ti, Cr, Rb, As, V, Sb, Ge, Ga, пресные воды верхней гидродинамической зоны — HCO_3^-, SO_4^{2-}, Mg, Cu, U, Ni, Mo и др.

Неравномерность концентрирования элементов и связанное с этим геохимическое различие подземных вод разного генезиса устанавливается и по разным соотношениям в них отдельных химических элементов. Так, хорошо известны хлор-бромный, натрий-хлористый и другие коэффициенты, широко используемые для выяснения генезиса рассолов [Виноградов, 1948; Геохимия..., 1965; Овчинников, 1970]. Интересна в этом отношении попытка Д. Е. Уайта [White, 1960] отыскать характерные соотношения элементов в водах, различных по составу и генезису (табл. 2.6).

При анализе данных табл. 2.6 прежде всего обнаруживаются характерные особенности состава подземных вод относительно морских. Так,

Таблица 2.6

Средние значения ряда химических показателей для подземных вод глубинного генезиса

Тип вод	Кол-во анализов	М, г/л	pH	SiO_2, мг/л	NH_4	Ca/Na	Mg/Ca	K/Na	Li/Na	HCO_3/Cl	SO_4/Cl	F/Cl	Br/Cl	I/Cl	B/Cl
Океанические	—	34,5	8,0	7,0	0,05	0,038	3,2	0,036	$1 \cdot 10^{-5}$	0,007	0,14	$7 \cdot 10^{-5}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
Рассолы нефтегазовых районов															
Cl=Na	11	30	7,0	30	40	0,04	0,4	0,015	$3 \cdot 10^{-4}$	0,02	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cl=Na=Ca	13	120	6,7	10	200	0,3	0,15	0,02	$2 \cdot 10^{-4}$	0,01	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Седиментогенные															
Cl=Na	12	20	7,8	30	40	0,05	0,5	0,03	$3 \cdot 10^{-4}$	0,2	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,015
Cl=Na=Ca	15	20	7,1	25	7	0,2	0,1	0,05	$5 \cdot 10^{-4}$	0,03	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Вулканогенные															
гейзеры	14	2,0	8,4	300	≤1	0,03	0,06	0,1	0,01	0,15	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,02
негейзеры Cl=Na	8	10,0	7,2	110	≤1	0,06	0,1	0,13	$2 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,01
кислые Cl=SO_4	13	9,0	2,2	300	6	0,8	0,3	0,2	0,01	0,00	0,7	0,01	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01
кислые SO_4	11	2,0	1,9	200	30	1,5	0,4	0,4	0,00	0,00	400	0,03	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,3
HCO_3=SO_4	5	0,5	7,0	70	≤1	1,0	0,2	0,4	$5 \cdot 10^{-3}$	50	10	0,0	—	—	0,4
Метаморфогенные борные HCO_3=Na	10	12	6,8	80	—	0,05	0,6	0,02	$2 \cdot 10^{-3}$	5,0	0,05	0,001	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,1
Смешанные, ассоциирующие с образованием осадков															
Hg	6	3,0	7,0	90	20	0,04	0,5	0,03	$1 \cdot 10^{-3}$	2,0	0,4	0,006	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,1
Mn и W	6	2,0	6,8	60	≤1	0,5	0,3	0,07	$1 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,5	0,02	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$
травертинов	6	2,0	6,5	60	≤1	1,0	0,3	0,15	$2 \cdot 10^{-3}$	0,2	1,4	0,01	—	—	0,02
Нагретые метеорные	6	0,2	9,2	50	—	0,2	0,2	0,1	—	15	4,0	0,06	—	—	0,1

Таблица 2.7

Подразделение химических элементов в зависимости от их концентрации в подземных водах (по А. П. Виноградову)

Группа элементов	Название группы	Содержание элемента, вес. %	Примеры
I	Макрокомпоненты	$>10^{-2}$	Na, Ca, Mg, Cl, SO_4
II	Микрокомпоненты	10^{-2}—10^{-5}	Br, Sr, B, F, Li, As, Rb
III	Ультрамикрокомпоненты	$<10^{-5}$	Cl, Au, Bi, Te, Cd, Se
IV	Радиоактивные элементы	—	U, Th, Ra, Rn

все без исключения типы подземных вод отличаются более высокими содержаниями SiO_2 и NH_4, более низкими значениями Mg/Ca и более высокими Li/Na, J/Cl, B/Cl и, за некоторым исключением, F/Cl.

Каждый генетический тип подземных вод также имеет свои характерные черты. Так, седиментогенные, по Д. Е. Уайту, воды отличаются от других относительно низкими содержаниями SiO_2, но высокими NH_4, низкими значениями K/Na, Li/Na, SO_4/Cl, F/Cl и B/Cl, вулканогенные и метаморфогенные воды, наоборот — высокими содержаниями SiO_2, низкими NH_4 и высокими значениями Mg/Ca, K/Na, Li/Na, SO_4/Cl, F/Cl, B/Cl. Смешанные воды имеют промежуточные значения большинства из отмеченных показателей. Все это еще раз подчеркивает разную геохимическую специализацию отдельных генетических типов подземных вод, которая детально исследована пока недостаточно.

Обобщая приведенные данные, можно отметить, что во-первых, подземные воды содержат химические элементы в резко различных концентрациях — от сотен граммов на литр до миллиардных долей и менее. Поэтому оправдано деление химических элементов в зависимости от их содержания в водах на четыре группы (табл. 2.7). Во-вторых, химический состав подземных вод определяется рядом факторов: их генетическим типом, историей геологического развития региона, составом водовмещающих горных пород и степенью смешения разных типов вод.

Остановимся на некоторых характерных особенностях состава подземных вод в сравнении с океаническими, а также с составом литосферы и биосферы (табл. 2.8). При составлении декад распространения химических элементов в подземной гидросфере использованы данные табл. 2.1—2.5.

Прежде всего обращает на себя внимание, что подавляющее большинство химических элементов сконцентрировано в подземных водах в более высокой степени, чем в океанических. И это касается не только таких весьма подвижных элементов, как Cl, Br, I, Na, Sr, B, но и (что очень важно) малоподвижных, среди которых особое место занимают элементы-гидролизаты. Все это говорит о большом своеобразии той геохимической обстановки, которая формируется в подземных водах и которую нельзя поэтому идентифицировать с обстановкой морских бассейнов. Видимо, это связано с тем, что подземные воды в среднем более кислые и содержат более высокие концентрации органического вещества, способствующего образованию комплексных соединений с малоподвижными элементами.

Различие геохимических условий, наблюдаемых в подземных и морских водах, приводит к тому, что интервал концентраций, в пределах которого существуют элементы в растворе, значительно сужен в первых и растянут во вторых. Это обстоятельство создает определенную дисгармонию между подземными и морскими водами и определяет формирование более благоприятной для миграции химических элементов обстановки в первых, а не во вторых.

Таблица 2.8

Распространение химических элементов в подземных и морских водах, живом веществе и горных породах

Декада	Вес. %	Подземные воды	Морские воды	Живое вещество	Литосфера
1	2	3	4	5	6
I	10^{1}	O, H, Cl,	O, H	O, C, H	O, Si
II	10^{1}—10^{0}	Ca, Na	Cl, Na	—	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
III	10^{0}—10^{-1}	K, Mg, Br, Sr	Mg	N, Ca, K, Si	Ti, Mn
IV	10^{-1}—10^{-2}	S, Ba	S, Ca, K	Mg, P, S, Na, Cl, Fe	P, F, Ba, S, Sr, C, Cl, Zr, Rb
V	10^{-2}—10^{-3}	C, B, Fe, N, Si Al, Mn	Br, C, N	Al, Ba, Sr, Mn B, TR	V, Cr, Zn, Ce, Ni, Cu, Nd, Li, Y, La, Nb, Ga, N, Co, Pb, Th, B, Sc
VI	10^{-3}—10^{-4}	Li, I, F, Pb, Zn	Sr, B, Si, F	Ti, F, Zn, Rb, Cu, V, Cr, Br, Ge	Pr, Sm, Gd, Dy, Tb, Be, Cs, Er, Sn, U, Ta, Br, As, Ho, Ge, W, Eu, Mo, Hf, Tl
VII	10^{-4}—10^{-5}	P, Cu, Ti, Rb, As, Cr, V, Cs	Li, Rb	Ni, Pb, Sn, As, Co	Lu, Sb, I, Yb, In, Cd
VIII	10^{-5}—10^{-6}	Ni, Sb, La, Ag, Sc, Hg	I, Ba, Mo	Li, Mo, Y, Cs	Hg, Ag, Se, Pd
IX	10^{-6}—10^{-7}	U, Mo, Zr, Th, Y, Co, Ge, Sn, Ga, Tl	Ni, Zn, Fe, U, As, V, Al, Ti,	Se, U, Hg	Bi, Au, Te
X	10^{-7}—10^{-8}	Se, Be, Nb, Cd	Cu, Sn, Mn, Co, Sb,Cs, Ag, Cr, Hg, Cd	—	Re
XI	10^{-8}—10^{-9}	Au, Bi, W	Se, Ge, Pb, Ga, Zr,Bi, Nb, Y, Au	—	—
XII	10^{-9}—10^{-10}	Ce, In, Yb	La, Sc, Ce	—	—
XIII	10^{-10}—10^{-11}	—	Yb, Be, Th, W	—	—
XIV	10^{-11}—10^{-12}	Ra	—	Ra	—
XV	10^{-12}—10^{-13}	—	—	—	—
XVI	10^{-13}—10^{-14}	—	Ra	—	—

Еще более разительное несоответствие выявляется при сравнении состава подземных вод, горных пород и органического вещества. Прежде всего это выражается в том, что содержания большей части химических элементов в водах относительно горных пород и живого вещества на несколько математических порядков ниже. Не считая кислорода и водорода, которые составляют основу молекулы воды, только хлор, натрий, кальций, калий, бром, стронций, магний, сера, барий и азот по величине концентрации в подземных водах сравнимы или даже их концентрация ниже в горных породах (хлор, бром и стронций) и живом веществе (хлор, кальций, натрий, магний, стронций, бром, барий). Следовательно, гидросфера имеет совершенно четкую геохимическую специализацию, которая отличает ее как от литосферы, так и от биосферы.

В гидросфере концентрируются элементы, которые не склонны к образованию устойчивой кристаллической решетки в термодинамических условиях верхней части земной коры, имеющие либо большой ионный радиус (хлор, бром, калий и др.), либо, наоборот, малый (сера, углерод, азот и др.), но способные к образованию сложных кислородных соединений с большим радиусом (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^- и др.). В этом — одно из важнейших отличий составов гидросферы и литосферы.

Среди элементов, которые образуют в гидросфере наиболее высокие концентрации, преобладают либо литофильные, имеющие 8-электронное строение атомной оболочки (натрий, магний, хлор, калий, кальций, стронций, барий), либо халькофильные с 8- и 18-электронным строением (сера, бром, иод, ртуть, германий). В то же время элементы с достраивающимся типом электронной оболочки, а также инертные газы характеризуются наиболее низкими концентрациями.

2.2. ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В. И. Вернадский считал, что газы природной воды определяют всю химию вод и находятся в постоянном обмене: природная вода $\rightleftarrows$ природные газы. Основными газами подземных вод являются O_2, N_2, CO_2, H_2S, CH_4, H_2, NH_3, He, Rn, Ne, Ar, Xe, Kr. Содержание растворенных газов в воде зависит от коэффициента растворимости каждого газа, температуры, давления и минерализации воды (табл. 2.9).

Наименьшей растворимостью в воде обладает He, а наибольшей H_2S. С ростом температуры примерно до 80—90°С растворимость газа уменьшается, но при дальнейшем ее повышении — увеличивается.

Большое влияние на растворимость газов оказывает давление. По закону Генри весовое количество газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорционально давлению газа (или парциальному давлению в смеси газов). Например, растворимость метана в дистиллированной воде при $T = 70$°С с повышением давления увеличивается следующим образом:

P, МПа[1]	Растворимость CH_4, см³/л
7	1175,5
14	2000,3
28	3129,9

При одновременном увеличении давления и температуры (превышающей 100°С) растворимость газа увеличивается более резко. Так, при том же давлении 28 МПа, но при $T = 170$°С растворимость метана будет не 3129,9 см³/л, а значительно больше — 5160,1 см³/л.

Рост минерализации воды оказывает обратное влияние на раствори-

[1] 1МПа = 10 атм.

Таблица 2.9

Коэффициент растворимости газов α в дистиллированной воде *

T°, C	He	Ne	H_2	N_2	O_2	Ar	CH_4	C_2H_6	Rn	CO_2	H_2S
0	0,0094	0,0127	0,0215	0,0235	0,0489	0,0524	0,0556	0,0987	0,510	1,713	4,650
10	0,0091	0,0113	0,0196	0,0186	0,0380	0,0418	0,0418	0,0650	0,350	1,194	3,399
20	0,0088	0,0104	0,0182	0,0155	0,0310	0,0336	0,0331	0,0472	0,255	0,878	2,582
50	0,0080	0,0091	0,0161	0,0109	0,0209	0,0225	0,0213	0,0246	0,140	0,423	1,410

* α — объем газа, приведенный к 0°C и 0,1 МПа, раство ренный в таком же объеме жидкости при P этого газа над жидкостью 0,1 МПа.

мость газа. Например, растворимость метана при 20°C и $P = 5$МПа в водах различной минерализации будет следующей:

Содержание, NaCl, г/л	Растворимость CH_4, см³/л
20	1,23
100	0,75
200	0,43

На рис. 2.1—2.3 приведены кривые растворимости CO_2, H_2S и CH_4 в зависимости от вышеуказанных условий.

Содержание газов в различных типах природных вод следующее:

Воды высокогорных районов	$n \cdot 10^{-4}$ вес. % ($n \cdot 10^{0}$ мл/л)
Поверхностные воды	$n \cdot 10^{-3}$ вес. % ($n \cdot 10^{1}$ мл/л)
Подземные воды	$n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{-1}$ вес. % ($n \cdot 10^{1}$—$n \cdot 10^{3}$мл/л)

В большинстве случаев по весу преобладают один-два, реже три газа. В геохимическом отношении наиболее важны O_2 и CO_2 и H_2S.

Кислород в подземных водах содержится в количестве до 15—20 мг/л. С глубиной его концентрация, как правило, уменьшается, так как он расходуется на окисление минеральных, органических и газовых компонентов воды, а также на образование сложных кислородсодержащих ионов [1]. *Углекислота* химически активна, поскольку с водой и ее химическими компонентами входит в целый ряд химических реакций, в частности, участвуя в карбонатном равновесии: CO_2—CO_3^{2-}—HCO_3^-. Содержание CO_2 в глубоких подземных водах достигает 20 г/л и более *Сероводород* — важный агент химических реакций, входит в равновесие H_2S—SO_4^{2-}— HS^-. Является активным восстановителем. Содержание H_2S в подземных водах достигает 2 г/л.

Азот чрезвычайно широко распространен практически во всех типах подземных вод. Содержится в количестве десятков — сотен миллиграммов на литр, достигая 1200 мг/л.

Среди *углеводородных газов* наиболее изучены предельные углеводороды — метан, этан, бутан и пропан. Максимальное содержание углеводородных газов достигает 13 000 мл/л в водах нефтегазовых месторождений. При этом количественно преобладает CH_4 при содержании тяжелых углеводородов (ТУ) до 10%. *Водород*, по-видимому, более широко распространен в подземных водах, чем это предполагалось ранее. Его содержание, как правило, составляет единицы и десятки (реже сотни) миллилитров на литр. Однако известны случаи его повышенных количеств в глубоких подземных водах, например в водах среднеюрских отложений Предкавказья, где содержание H_2 составляет 1513 мл/л. *Гелий* в последние годы привлекает пристальное внимание исследователей как показатель глубинных разломов, предвестник землетрясений и других глубин-

[1] В последние годы высказывается мнение о возможности существования O^2 в глубоких подземных водах в связи с радиолизом воды.

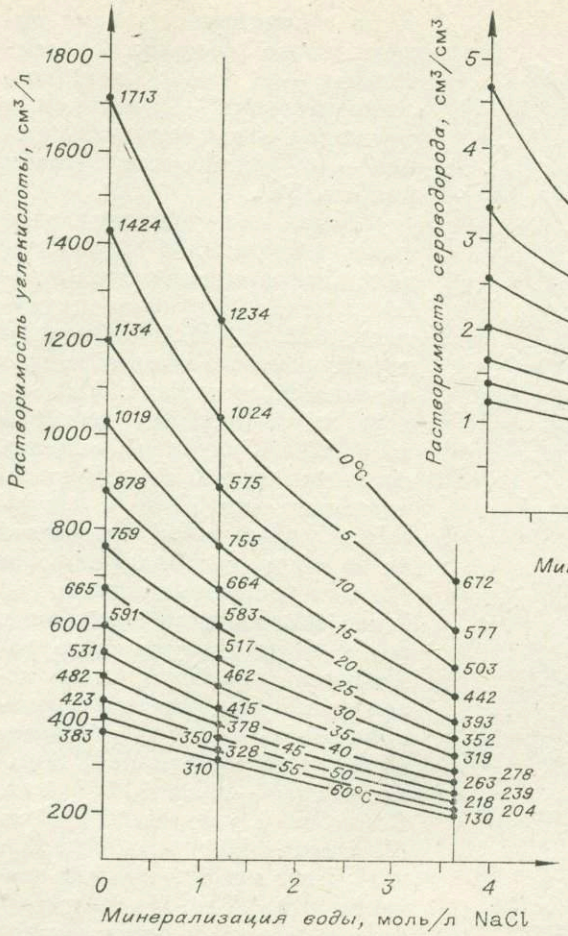


Рис. 2.1. Кривые растворимости углекислого газа в водах различной минерализации при температурах от 0 до 60°С и давлении 0,1 МПа [Корценштейн, 1976].

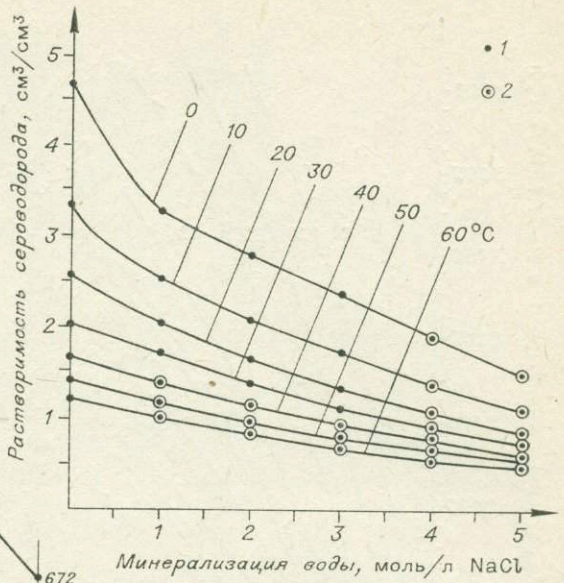


Рис. 2.2. Кривые растворимости сероводорода в водах различной минерализации при температурах от 0 до 60°С и давлении 0,1 МПа [Корценштейн, 1976].

1 — расчетные данные; *2* — опытные.

ных процессов. Его содержание обычно невелико и составляет десятые доли — единицы миллилитров на литр. В водах рифея Московской синеклизы на глубине 1730 м количество He в водах достигает 11,2 мл/л.

Минимальную потенциальную газоносность подземной гидросферы В. Н. Корценштейн (1977) оценивает равной 10 млрд. км³, в том числе свободных подземных вод верхнего 5-километрового слоя 0,15 млрд. км³, или $1{,}5 \cdot 10^{17}$ м³. Таковы общие газовые ресурсы земной коры. Растворенные газы подземных вод могут быть различного происхождения: атмосферного, биохимического, химического, радиоактивного. Газы воздушного происхождения образуются в результате проникновения в литосферу атмосферного воздуха — O_2, N_2, CO_2, Ne, Ar, Xe. Газы биохимического генезиса образуются при разложении микроорганизмами органических и минеральных веществ. К ним относятся CO_2, CH_4, ТУ, N_2, H_2S, H_2, O_2. Газы химического происхождения образуются при химических реакциях, идущих как при обычных (нормальных), так и при высоких T и P. Во втором случае газы химического происхождения относят к типу метаморфических и магматических. Это CO_2, H_2S, H_2, CH_4, CO, N_2, HCl, HF, SO_2, NH_3. К газам радиоактивного происхождения относятся He и Rn.

С учетом зонального распространения газов А. М. Овчинниковым (1963) разработана гидрогеохимическая система природных вод, в которой он выделил следующие три обстановки их формирования: окислительную, восстановительную и метаморфическую. Каждая из этих обстановок

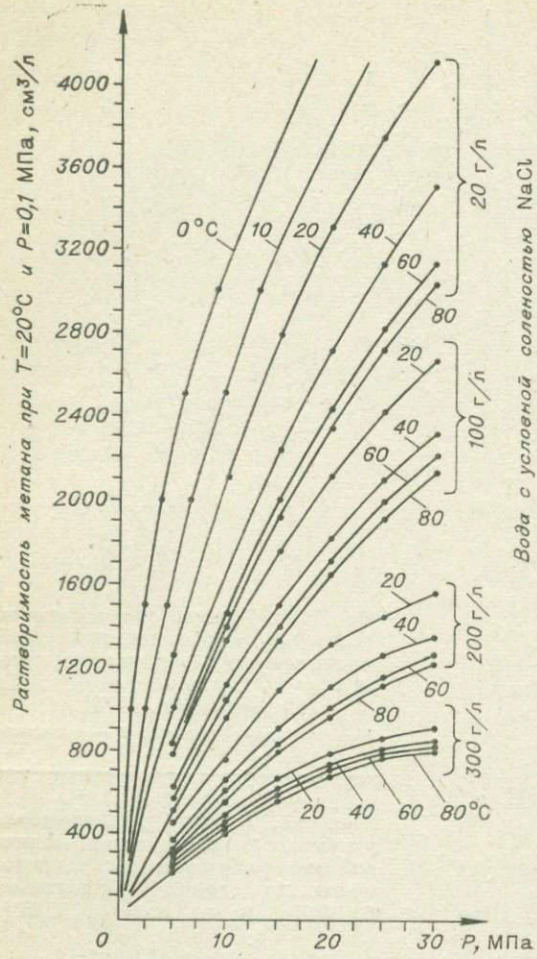


Рис. 2.3. Растворимость метана в пластовой воде при различных величинах солености, температур и давлений [Корценштейн, 1976].

тесно ассоциирует с газами определенного состава: окислительная — с кислородом, восстановительная — с метаном и сероводородом, метаморфическая — с углекислым газом (см. гл. 5).

Зональное распределение газов в подземной гидросфере детально рассматривается в работах А. В. Щербакова и других (1972, 1974). Обобщенная характеристика газовых зон по вертикали, составленная на основании этих работ, дается в табл. 2.10. С глубиной меняются состав и газонасыщенность подземных вод. Если в неглубоких водах зоны активного водообмена преобладают O_2 и N_2 при газонасыщенности не более 100 мл/л, то в глубоких водах зоны затрудненного водообмена преобладающим газом становится метан, газонасыщенность вод достигает 10 000, а по данным Л. М Зорькина (1973)—даже 13 000 мл/л. С глубиной уменьшается роль N_2 и возрастает роль CO_2, H_2S и H_2 (при преобладающем значении CH_4+ТУ). Соответственно с изменением состава газов и газонасыщенности подземных вод уменьшаются Eh и pH. Температура и минерализация воды увеличиваются.

Интересные закономерности зонального распределения растворенных газов по площади и разрезу выявлены в пределах Русской платформы [Стадник, 1978] и Западно-Сибирского бассейна [Зорькин, 1973]. Некоторые данные по первому району приведены в табл. 2.11, а по второму — показаны на рис. 2.4. Эти данные показывают, что упругость газов и газонасыщенность вод растут в направлении от окраинных к центральным частям бассейнов. При этом газы становятся преимущественно метановыми.

Зональность газового состава подземных вод связана в основном с их генезисом в различных геолого-гидрогеологических и геохимических условиях. Зональность может нарушаться в связи с проявлением азональных явлений. Так, в зоне развития кислородно-азотных газов могут появляться наложенные зоны радоновых, углекислых, азотных и вулканических газов.

Наложение радоновых вод (Кавказ, Урал, Тянь-Шань) связано с глубокими тектоническими нарушениями. Содержание радона в этих водах изменяется от 75 до 36 000 эман [1]. Наложение углекислых вод обычно

[1] 1 эман = 10^{-10} кюри/л. 1 кюри соответствует количеству радона, находящемуся в равновесии с 1 г Ra. Иногда содержание Ra измеряют в ед. Махе (1 Махе = = 3,64 эмана).

Таблица 2.10

Вертикальная зональность растворенных газов подземных вод

Газовая зона	Газонасыщенность, мл/л	Состав газов	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 %)	+33—(+100)	5,6—7,7	25—100	1—35 (Туранская, Западно-Сибирская плиты), 55—300 (Русская платформа)
Сульфидно-углекисло-метаново-азотная	1 300—2 200	N_2 (до 80%) CO_2 (до 10—20%) CH_4 (до 15—25%) H_2S (2—5%)	—10—(—320)	6,5—8,2	10—75	2—250
Метаново-азотная (азотно-метановая)	>2 000	$CH_4 \approx N_2$. 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 платформы), 200—300 (Русская платформа)
Углекисло-метановая	600—5 000	CH_4 и ТУ (до 95%) CO_2 (до 65%)	—30—(—150)	6,3—6,8	100—150	3—120
Сульфидно-углекисло-метановая	До 5 000	CH_4 (до 90%) H_2S+HS^- (до 300 мг/л) CO_2(50—700 мг/л)	—300—(—370)	5,3—5,6	100—180	80—160

* Преобладающий газ ставится на последнем месте.

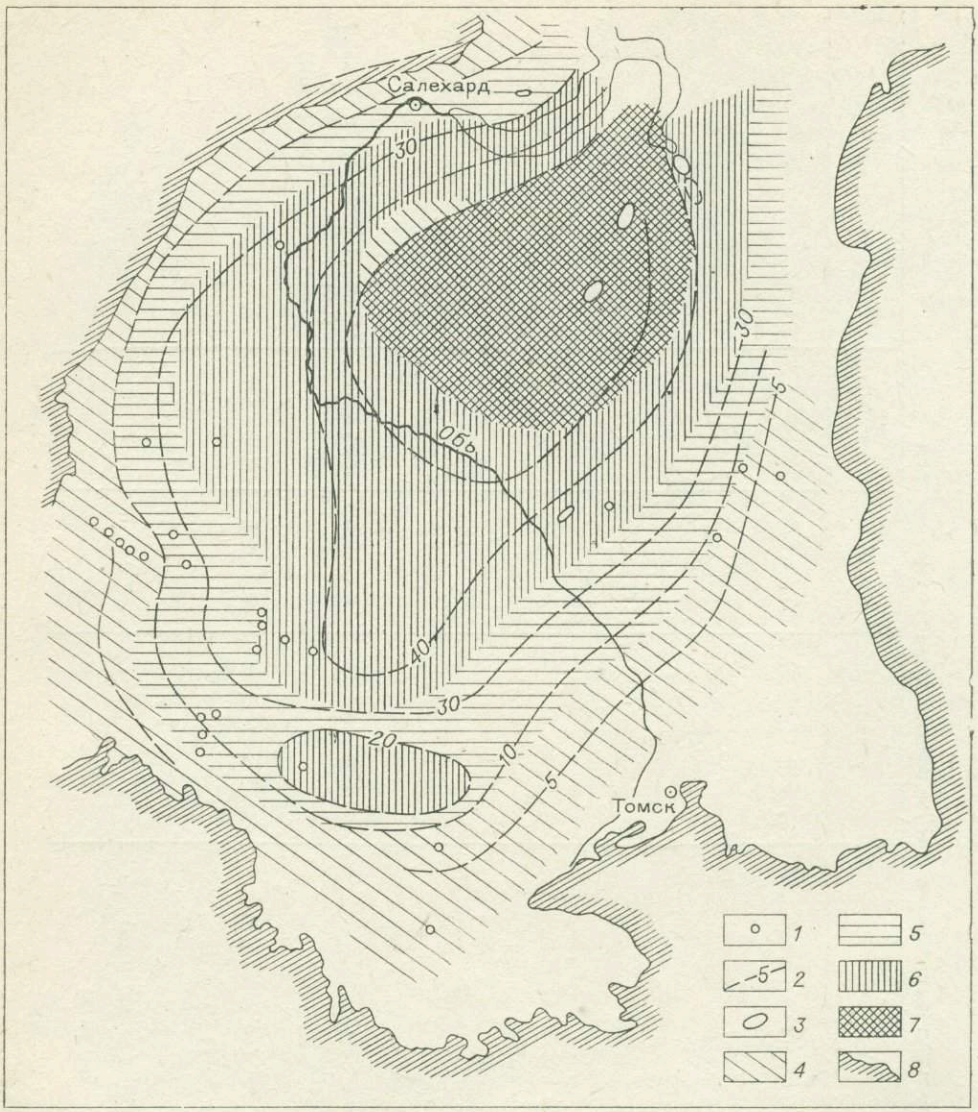


Рис. 2.4. Схематическая карта упругости растворенных газов и газонасыщенности пластовых вод апт-альб-сеноманского комплекса Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна [Зорькин, 1973].

1 — скважины, в которых исследована газонасыщенность пластовых вод; *2* — изолинии упругости растворенных газов, кг/см²; *3* — газовые залежи; количество растворенного газа, см³/л: *4* — до 200, *5* — от 200 до 500, *6* — от 500 до 1000, *7* — более 1000; *8* — границы Западно-Сибирского артезианского бассейна.

наблюдается в областях современного вулканизма (Камчатка) и в районах наличия неоинтрузий молодого возраста (обычно не древнее палеогена). Эти воды могут содержать 50—99,8% CO_2 при общей газонасыщенности 500—10 000 мл/л и более. Наложение азотных вод наблюдается в кристаллических массивах древней складчатости (Саяны, Забайкалье, Алтай) и в сооружениях молодого орогенеза (Закавказье, Камчатка). Для аномальных зон азотных вод характерны линейно-вытянутые крупные тектонические нарушения. В этих водах относительное содержание N_2 достигает 90—99%, а абсолютное колеблется от десятков до сотен миллилитров на литр. Присутствуют редкие газы Ar, Kr, Xe (до 1,5%), а также He и Ne (до 0,3%). В районах современного вулканизма наблюдается на-

ложение вулканических парогидротерм с газами сложного состава (CO_2, CO, N_2, H_2S, SO_2, B, H_2, CH_4, HCl, HF и др.), что подробно отражено в главе 8.

Газовый состав подземных вод — один из основных компонентов минеральных (лечебных) вод, в связи с чем выделяются следующие типы минеральных вод: сероводородные, метановые, азотные, углекислые [Овчинников, 1963].

Данные о газовом составе подземных вод широко используются также в качестве нефтегазопоисковых показателей (см. гл. 9).

2.3. ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД

Изотопный состав воды оценивается стабильными изотопами водорода (протий и дейтерий) и кислорода (O^{16}, O^{17} и O^{18}), распространенность которых различна. В природных водах встречаются также короткоживущие радиогенные изотопы. У водорода их два: H^3 (тритий) с периодом полураспада 12,26 лет и весьма неустойчивый H^4. Четыре короткоживущих изотопа кислорода обладают следующими периодами полураспада: O^{14}—74с, O^{15}—2,1 мин, O^{19}—29 с и O^{20}—менее 10 мин. При гидрогеологических исследованиях используется лишь тритий. Будучи изотопом космического происхождения, естественный тритий вместе с атмосферными осадками проникает в недра Земли и служит индикатором для определения возраста, скорости и направления движения подземных вод (см. «Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды...»).

Дейтерий и тяжелый кислород (O^{18}) несут в себе информацию о молекуле воды и отражают ее геологическую историю. Следует кратко коснуться механизма накопления H^2 и O^{18} в природных водах, который объясняет применимость изотопного состава воды для гидрогеологических целей.

Фракционирование (разделение) изотопов водорода и кислорода происходит главным образом при фазовых переходах в процессе круговорота воды в природе. Концентрация H^2 и O^{18} контролируется равновесием жидкости и водяного пара. Поскольку молекула воды $H_2^1O^{16}$ более

Таблица 2.11

Зональное распределение растворенных газов в пределах Русской платформы

Зона распространения подземных вод	Газовая зона*	Газонасыщенность, $см^3/л$	Упругость газов, Па	Коэффициент насыщения $P_г/P_в$
Окраинные части бассейнов	Азотная (CO_2 2—5%, O_2** 5% и более	До 50	$(1—5)\cdot10^5$	0,1—0,2
Погруженные части бассейнов (до глубины 3—4 км)	Метановая (есть ТУ, N_2, CO_2, H_2S, He)	До 1200 и больше	$(300—400)\cdot10^5$ и больше	0,9—1,0 и больше

* Переход азотных газов к метановым происходит постепенно через зоны CH_4—N_2 и N_2—CH_4 газов и сопровождается ростом CH_4 и ТУ.
** Кислород исчезает на глубинах 300—500 м.

летуча, при испарении и конденсации жидкая фаза обогащается изотопами H^2 и O^{18}, а парообразная — обедняется. Если соблюдаются условия релеевской дистилляции (равновесие жидкости и пара с удалением образовавшегося конденсата), между содержаниями дейтерия и тяжелого кислорода будет линейная зависимость. Подобное фракционирование происходит и при замерзании воды, вызывая понижение концентрации обоих изотопов в твердой фазе по сравнению с жидкой [Природные изотопы, 1975].

Круговорот воды поддерживает в определенных пределах постоянство изотопного состава метеорных и поверхностных вод Земли в зависимости от географической широты, высоты и среднегодовой температуры местности. Наиболее однородный и устойчивый изотопный состав присущ океанической воде, которая представляет основной аккумулятор дейтерия и тяжелого кислорода. Вода рек и пресноводных озер содержит гораздо меньше H^2 и O^{18}. Концентрация тяжелых изотопов водорода и кислорода в атмосферных осадках зависит от температуры конденсации и варьирует в широких пределах. В снеге меньше тяжелых изотопов, чем в дожде. Как показал Г. Крейг [Craig, 1961], высокое содержание H^2 и O^{18} свойственно метеорным водам тропических широт, где оно приближается к значениям океанической воды. Намного ниже концентрация тяжелых изотопов в метеорных водах умеренного пояса, а самая низкая — в атмосферных осадках и льдах полярных областей. Линия Крейга для метеорных вод земного шара имеет вид:

$$\sigma H^2 = 8\sigma O^{18} + 10‰$$

В качестве эталона для оценки концентрации H^2 и O^{18} используется SMOW — стандарт среднеокеанической воды, который отвечает абсолютному содержанию 0,0158 ат. % дейтерия и 0,1985 ат. % тяжелого кислорода. Концентрация дейтерия и тяжелого кислорода измеряется в виде отклонения от стандарта, приравненного к нулю, и оценивается как отношение σ в промилле. Нередко прибегают к местным стандартам.

2.4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Активное изучение водорастворенных органических веществ в последние 25 лет связано главным образом с поисками нефти и их геохимической ролью в процессах нефтегазообразования и водной миграции ингредиентов нефти. Крупные исследования в этом направлении выполнены М. Е. Альтовским, Е. А. Барс, А. А. Карцевым, А. С. Зингером, В. М. Матусевичем, Я. М. Ходжакулиевым, В. М. Швецом, Г. П. Якобсоном и др. [Органическое вещество..., 1967; Методы и направления..., 1975]. Помимо этого, в последние годы выявлено большое значение водорастворенных органических веществ в формировании химического состава подземных вод, миграции и концентрации в них химических элементов [Германов и др., 1975], определена бальнеологическая их роль в минеральных и питьевых водах [Швец, Кирюхин, 1974]. Наконец, в настоящее время невозможно решение вопросов охраны подземных вод от загрязнения без знания содержания и состава разнообразных органических соединений.

Среди веществ, для которых утверждены предельно допустимые концентрации, более 90% — органические соединения. Среди них наиболее распространены такие загрязнители, как нефтяные углеводороды и пестициды. Ниже рассмотрены основные закономерности распространения и состава органических веществ незагрязненных подземных вод по данным В. М. Швеца (1973), В. К. Кирюхина и др. (1976), В. М. Матусевича (1976), А. А. Карцева (1978) и др.

Источниками поступления органических веществ в подземные воды являются атмосферные осадки и поверхностные воды суши, почвы и поч-

венные растворы, илы и иловые воды, горные породы и поровые (горные) растворы, скопления органического вещества в виде залежей нефти, торфа. Ориентировочное содержание органического вещества в этих природных объектах и в подземных водах следующее (%):

Почвы	10^{0} — 10^{+1}
Морские и океанические илы	10^{-1} + 10^{+1}
Горные породы	10^{-2} — 10^{0}
Подземные воды	10^{-4} — 10^{-1}
Почвенные растворы	10^{-4} — 10^{-1}
Поровые (горные) растворы	10^{-3} — 10^{-2}
Иловые растворы	10^{-4} — 10^{-2}
Поверхностные воды суши	10^{-4} — 10^{-3}
Морские и океанические воды	10^{-5} — 10^{-4}
Атмосферные осадки	10^{-5} — 10^{-4}

Наиболее обогащены органическим веществом почвы, морские и океанические илы, горные породы. Именно эти природные объекты — основной источник поступления органического вещества в подземные воды инфильтрационного и седиментационного генезиса.

Количественная характеристика органического вещества подземных вод выражается величиной органического углерода ($C_{орг}$) или кислорода (О) различных видов окисляемости — перманганатной, бихроматной, иодатной и др. Ориентировочные пределы содержаний $C_{орг}$ (мг/л) в различных типах природных вод приводятся ниже:

Атмосферные осадки	$n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{0}$
Поверхностные воды суши	$n \cdot 10^{0}$ — $n \cdot 10^{1}$
Почвенные растворы	$n \cdot 10^{0}$ — $n \cdot 10^{1}$
Морские и океанические воды	$n \cdot 10^{0}$
Иловые растворы	$n \cdot 10^{0}$ — $n \cdot 10^{1}$
Поровые »	$n \cdot 10^{1}$ — $n \cdot 10^{2}$
Подземные воды	$n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{2}$

Максимальные количества $C_{орг}$ наблюдаются в подземных водах. Среди них наиболее обогащены органическим веществом воды нефтегазовых, а именно, газоконденсатных месторождений (мг/л):

Грунтовые воды	25
Пластовые воды артезианских бассейнов вне нефтегазовых месторождений	50
Пластовые воды нефтегазовых месторождений	
газовых	35
непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений	60
законтурные воды нефтяных месторождений	110
приконтурные воды » »	370
» » газоконденсатных месторождений	800

По общему содержанию органических веществ в глубоких подземных водах нефтегазоносные и ненефтегазоносные провинции имеют некоторое различие: в первых $C_{орг}$ в среднем 56 мг/л, а во вторых 40 мг/л (см. табл. 2.1 и 2.12).

Таблица 2.12

Содержание $C_{орг}$ в подземных водах различных районов, мг/л

Район	Тип вод		Район	Тип вод	
	грунтовые	глубокие пластовые		грунтовые	глубокие пластовые
Азово-Кубанский бассейн	25	120	Московский бассейн	—	20
Ангаро-Ленский »	40	50	Камчатка	20	50
Западно-Туркменский »	30	50	Алданское нагорье	40	—
			Копет-Даг	—	60

Количественное содержание органических веществ в подземных водах зависит от многих природных факторов и условий. Среди них следует отметить содержание рассеянного органического вещества в горных породах, наличие нефтегазовых залежей, гидродинамические условия (активность водообмена), минерализацию, температуру и химический состав подземных вод, глубину их залегания, окислительно-восстановительную обстановку, микробиологическую активность. Для грунтовых вод большое значение имеют физико-географические условия, количество и состав почвенного гумуса.

Качественный состав органических веществ подземных вод чрезвычайно сложен. Сейчас еще многие индивидуальные соединения ввиду аналитических трудностей, низкого их содержания в водах не могут быть определены количественно и обнаружены в подземных водах лишь качественно. Широкое распространение получило использование обобщенных групповых характеристик и косвенных показателей. Очень мало данных о полном элементном составе органических веществ (C, H, N, S, O, P). Состав органических веществ, количественно и качественно обнаруженных в подземных водах, приведен в табл. 2.13, из которой следует, что в подземных водах содержатся представители всех основных групп и классов органических соединений.

Надо подчеркнуть, что наиболее точные количественные характеристики, полученные с применением надежных инструментальных методов анализа, имеются для карбоновых кислот, ароматических углеводородов, фенолов. Значительно меньше данных о количественном содержании в подземных водах для гумусовых веществ, масел, смол, эфиров, спиртов, аминов, аминокислот, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Ориентировочные содержания различных органических веществ в подземных водах следующие (мг/л):

Азотсодержащие вещества (по $N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-1}$—$n \cdot 10^{0}$
Фосфорсодержащие » (по $P_{орг}$)	$n \cdot 10^{-2}$—$n \cdot 10^{0}$
Нафтеновые »	$n \cdot 10^{-2}$—$n \cdot 10^{2}$
Жирные кислоты	$n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{3}$
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 (по $N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-5}$—$n \cdot 10^{-3}$
Амины »	$n \cdot 10^{-5}$—$n \cdot 10^{-4}$
Битум (хлороформенный экстракт)	$n \cdot 10^{-1}$—$n \cdot 10^{2}$

Органические вещества подземных вод весьма подвижны, активны и изменчивы. 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°C) затормаживает деятельность микрофлоры, в результате чего грунтовые воды гумидных северных районов богаты малоразложившимся органическим веществом. Биохимическое разложение растительных и животных продуктов может приводить к появлению в водах промежуточных органических соединений, таких как жирные кислоты. Так, экспериментальным путем показано, что из 3,3 кг клетчатки может образоваться 2,2 кг жирных кислот, 0,9 г CO_2 и 0,01 г H_2. Биохимическое разложение белков и углеводов приводит к появлению в водах органических кислот, аминокислот, аминов, спиртов и др. Жирные кислоты образуются также путем биохимического окисления углеводородных компонентов нефти, рассеянного органического вещества пород и растворенного органического вещества подземных вод.

Таблица 2.13

Состав органических веществ подземных вод

Группы органических веществ	Классы органических веществ и их индивидуальные соединения	Соединения
Углеводы (уроновые кислоты) **Липиды** (масла, смолы) **Белки** (аминокислоты — гликоколь, лизин, аспарагин, α-аланин)	**Карбоновые кислоты** R—COOH: нафтеновые кислоты, предельные одноосновные кислоты жирного ряда (муравьиная, уксусная, масляная, пропионовая, валериановая, капроновая, энантовая, стеариновая), насыщенные двухосновные кислоты (щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая), ненасыщенные двухосновные кислоты (фумаровая) **Углеводороды** C_nH_m: ароматические углеводороды (бензол, толуол, ортоксилол, метаксилол, параксилол, этилбензол, изопропилбензол, триметилбензол), нафтеновые, парафиновые углеводороды **Спирты** R—OH (этиловый, пропиловый) **Альдегиды** R—H—CO **Кетоны** R_1—CO—R_2 **Амины** R—NH_2 **Сложные эфиры** R_1—O—CO—R_2	**Ароматические** с группой OH (фенолы, нафтолы) **Гетероциклические** (пиридин, хлорофилл, порфирины, пуриновые и пиримидиновые основания) **Гумусовые вещества** (гуминовые кислоты, фульвокислоты)

Химические реакции при нормальных и высоких температурах также существенно изменяют состав растворенного органического вещества. Наибольшее значение среди них имеет гидролиз. Так, гидролиз жиров приводит к образованию глицерина и жирных кислот, гидролиз клетчатки — к образованию полисахаридов, а гидролиз сложных эфиров — к появлению фенолов, спиртов, органических кислот. Таким образом, становится закономерным, 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 (воды газоконденсатных месторождений). Это можно видеть на примере Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна, где содержание органических кислот более 1 г/л приурочено к центральной части бассейна (рис. 2.5). 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 в подземных водах содержится в количестве до 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°C) и содержание в водах растворенных газов, в частности CO_2. На участках скопления углеводородов в нефтегазоносных районах подземные воды максимально обогащаются растворенным органическим веществом в результате конвективного и диффузионного массопереноса. Максимальное содержание органического вещества отмечено в водах, сопутствующих легким нефтям и газоконденсатам. В составе растворенных органических веществ вод нефтегазовых месторождений преобладают летучие кислые компоненты (органические кислоты), тогда как в водах, не связанных с нефтегазовыми залежами,— летучие нейтральные соединения.

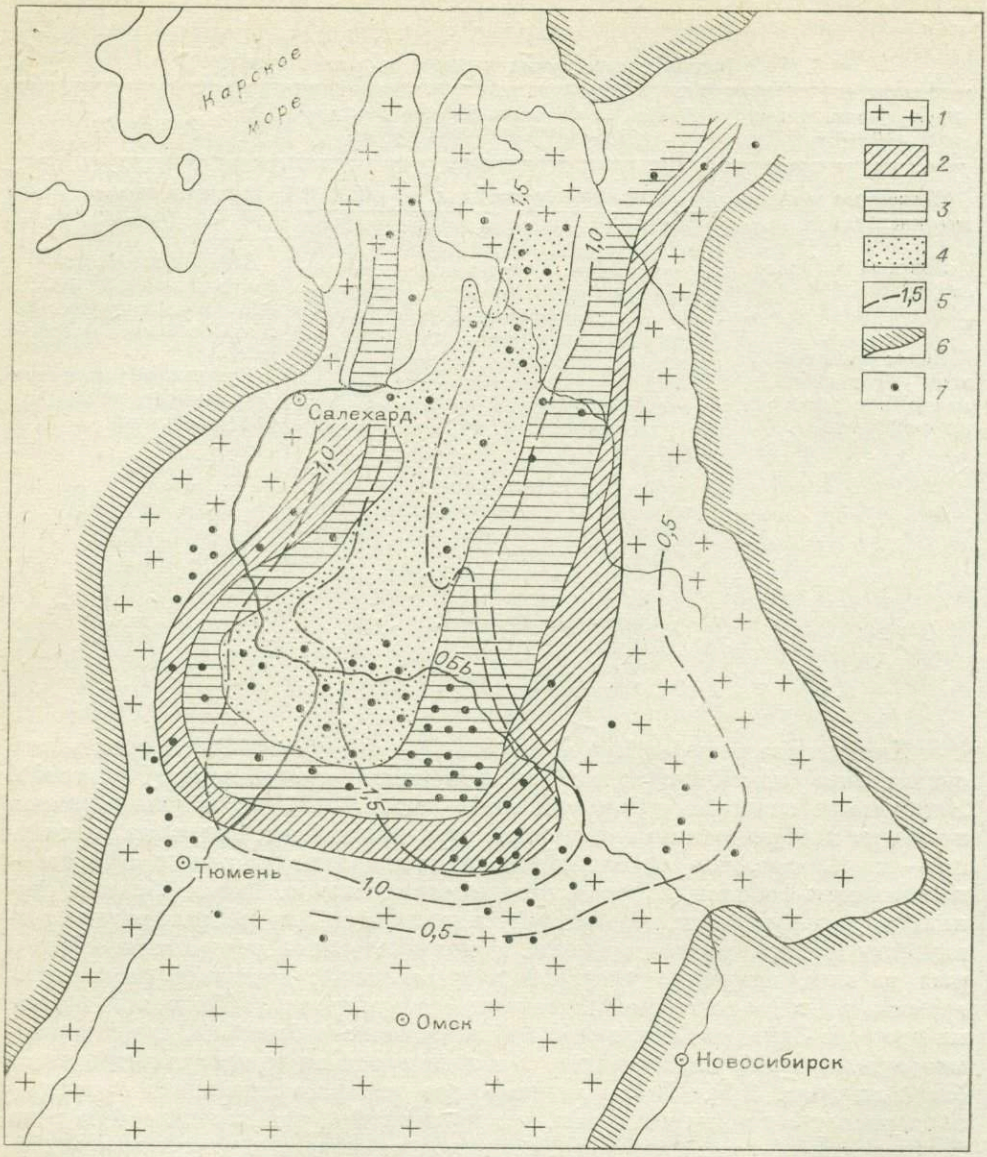


Рис. 2.5. Схематическая карта распределения органических кислот в подземных водах юрско-неокомского гидрогеологического комплекса [Матусевич, 1976].

Содержание органических кислот в подземных водах (г/л) по усредненным данным: *1* — <0,1, *2* — 0,1—0,5, *3* — 0,5—1,0, *4* — > 1,0; *5* — изолинии содержания $C_{орг}$ в песчаниках; *6* — граница Западно-Сибирской равнины; *7* — разведочные площади, на которых проводились определения органических кислот.

2.5. МИКРОФЛОРА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ЕЕ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Микрофлора подземных вод — важнейшая и активная составная часть гидросферы, которую В. И. Вернадский назвал «живым веществом». Микрофлора представляет собой мельчайшие растительные организмы — простейшие, водоросли, бактерии, дрожжи и плесени, среди которых известно около 150 тысяч разнообразных видов. В подземных водах изучены главным образом бактериальные микроорганизмы, имеющие размер от десятых долей до нескольких микрон. В процессе своей жизнедеятель-

ности бактерии выполняют огромную геологическую работу. Поэтому совершенно оправдано выделение С. И. Кузнецовым и другими (1962) самостоятельного научного направления микробиологии — геологической микробиологии, или геомикробиологии.

Бактерии на 75—85% по весу состоят из воды. Остальную часть составляют протеины (белки), углеводы, липиды (жиры) и нуклеиновые кислоты (РНК и ДНК), которые от сухого веса бактерий содержатся в количествах соответственно 50, 10—30, 10—15 и 13—24%. Кроме того, клетки бактерий содержат большое количество органических соединений, легко доступных в общем обмене веществ. Это сахара, органические кислоты, аминокислоты, нуклеотиды, фосфорные эфиры, витамины и др. Вся деятельность бактерий происходит при интенсивном участии органических катализаторов — ферментов.

В процессе развития бактерии используют питательные вещества, которые, с одной стороны, служат источником энергии, а с другой — дают материал для построения клетки. Питательными веществами могут быть практически все органические соединения (протеины, углеводы, липиды, целлюлоза, хитин, углеводороды и др.), а также минеральные вещества, вода и газы.

Энергия для развития получается бактериями в процессе окислительно-восстановительных реакций (биологического окисления). Окисление заключается в потере электрона и сопровождается или потерей водорода, или приобретением кислорода. В большинстве реакций биологического окисления водородные атомы и электроны переносятся с молекул субстрата, обозначаемых как «донаторы водорода», на другие вещества — «акцепторы водорода».

По отношению к кислороду различают аэробные и анаэробные бактерии. *Аэробы* развиваются только при наличии свободного кислорода, однако есть отдельные группы аэробов (так называемые облигатные аэробы), которые способны развиваться и без свободного, но при наличии связанного кислорода (например в NO_3). *Анаэробы* живут при отсутствии или при ограниченном доступе свободного кислорода. Они используют сульфаты, нитраты, углекислоту, органические вещества в качестве акцепторов водорода, вырабатываемого в процессе обмена веществ, или выделяют газообразный водород в свободном виде. Имеются некоторые виды бактерий (факультативные анаэробы), которые способны развиваться как в присутствии, так и при отсутствии кислорода, но активность их развития в первом случае выше.

По характеру обмена бактерии подразделяются на авто- и гетеротрофные. *Автотрофы* для своего развития используют исключительно минеральные вещества (табл. 2.14). Углерод, необходимый для построения своего тела, они получают из CO_2, а водород, восстанавливающий CO_2 до органических веществ,— из воды, H_2S, NH_3 или используют газообразный водород. *Гетеротрофы* нуждаются в готовых органических соединениях, но в небольшом количестве могут использовать и CO_2. Энергию на

Таблица 2.14

Классификация бактерий по характеру обмена [Кузнецов, 1970]

Организмы и тип обмена	Окисляемый субстрат (донатор водорода)	Источник энергии	Источник углерода
Хемосинтетики автотрофы (хемолитотрофия)	Минеральные вещества	Реакция окисления неорганических веществ	CO_2
Гетеротрофы (хемоорганотрофия)	Органические вещества	Окислительно-восстановительные реакции при окислении органических веществ	Органические вещества

восстановление CO_2 они получают от окисления органических веществ. К гетеротрофам относится большинство бактерий, обнаруженных в подземных водах. Некоторые бактерии (так называемые факультативные миксотрофы) способны как к автотрофному, так и к гетеротрофному образу жизни.

Количественное содержание и состав микрофлоры подземных вод изучены еще далеко недостаточно. Наибольшее число данных имеется для подземных вод месторождений нефти и газа, углей, серы, полиметаллов и др. Исследования в этих водах проводятся главным образом в связи с нефтегазопоисковым значением микрофлоры и ее геологической ролью в образовании и разрушении месторождений полезных ископаемых.

Количественный учет микроорганизмов подземных вод, изученных до глубины 3—4 км и более, показал, что их число колеблется от 10 тыс. до 500 тыс. клеток в 1 мл воды, достигая в особо благоприятных условиях нескольких миллионов клеток в 1 мл. При этом число живых клеток составляет 95—99%. Основным лимитирующим фактором для развития бактерий служит температура. Верхний предел, при котором еще может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнь микробов, 90—98°С. Полагают, что бактерии выдерживают высокие температуры лучше при повышенных давлениях, существующих в глубоких водоносных горизонтах. Пониженные температуры (меньше — 3—(—5)°С) также затормаживают развитие бактерий. Полное их отмирание, вероятно, ограничено температурой около —10°С. Бактерии, развивающиеся при 20—40°С, называются мезофильными. Для большой группы так называемых термофильных бактерий оптимальными условиями жизни являются температуры от 40 до 75°С.

Соленость (минерализация) подземных вод влияет на жизнедеятельность бактерий лишь при очень большом ее значении. Многие микроорганизмы способны развиваться при концентрации солей до 250—300 г/л. Затормаживают развитие отдельных групп бактерий некоторые катионы солей, которые по угнетающему влиянию занимают следующий ряд: $Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Al^{3+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < Hg^{2+} < Ag^+$.

Существующие пластовые давления в водоносных горизонтах на глубинах до 4—5 км, наоборот, активизируют развитие бактерий. Об этом свидетельствуют опыты К. Зобелла по образованию H_2S при сульфатредукции в условиях разных давлений:

P, Па	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$
Образование H_2S за 18 ч, мг/л	22	21	27	39	53	79

Предел давлений, при которых возможна деятельность бактерий, вероятно, $12 \cdot 10^8$ Па. Большинство бактерий лучше всего развивается при pH от 6 до 7,5, однако известны бактерии, выживающие при $1 > pH > 10$.

Состав бактериальной микрофлоры подземных вод чрезвычайно широк и разнообразен [Бирштехер, 1957]. Можно назвать следующие физиологические группы бактерий, обнаруженные в подземных водах: сапрофиты и гнилостные бактерии, разлагающие вещества белкового характера, окисляющие нафталин и газообразные углеводороды, разрушающие органические кислоты, углеводороды, вещества углеводного характера. Хорошо изучены в подземных водах железобактерии, серобактерии, азотфиксаторы, нитрификаторы, денитрификаторы, аммонификаторы, тионовые и десульфирующие бактерии. Пример бактериального населения подземных вод конкретного района приводится в табл. 2.15.

Таблица 2.15

Активность и численность микроорганизмов в подземных водах Западно-Сибирского бассейна [Крамаренко, 1976]

Минерализация воды, г/л	Интервал опробования, м	Аэробные		Факультативные	Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах
		окисляющие парафин	окисляющие метан	денитрифицирующие (гетеротрофы)	десульфурирующие	водородпродуцирующие	
10—15	620—622	+++	0	>1 млн.	0	0	Миллионы
10—15	710—1256	+++	0	.1 млн.	+++	100	Сотни тысяч
20—25	1319—1827	+++	0	1 млн.	++	Не опр.	» »
25—30	2102—2225	+++	+++	100 000	++	100	» »
30	2724—3001	+++	+++	10 000	+++	>1000	Десятки тысяч

Примечание. +++ — весьма активны, ++ — активны, + — малоактивны, 0— бактерии отсутствуют.

Геохимическая роль многих физиологических групп бактерий особенно велика в миграции углерода, азота, железа и серы. Так, углеводородокисляющие бактерии определяют в значительной мере круговорот углерода, в частности его биогеохимический цикл. Существует большое число бактерий, которые усваивают атмосферный азот, разлагают азогистые органические соединения, окисляют аммиак, восстанавливают нитриты и т. д. Широко распространены в глубоких подземных водах сульфатвосстанавливающие или десульфурирующие бактерии, для развития которых необходимы сульфаты (как акцепторы водорода) и органические вещества (как питательные продукты). Оптимальны для Eh величины от —100 до —300 мВ, pH около 7 и температура около 30°С.

Процесс сульфатредукции приводит к появлению в подземных водах H_2S, уменьшению содержания или полному исчезновению сульфатов, осаждению железа и других металлов в виде сульфидов. Например, закачка сульфатных вод в нефтяной пласт может приводить к появлению H_2S с интенсивностью от 0,16 до 0,8 мг/л в 1 сут и к концентрации H_2S в воде до 450 мг/л.

Окисление восстановленных соединений серы осуществляется *тионовыми* бактериями. Они представляют собой обычно автотрофные микроорганизмы, использующие свободную CO_2 на построение своего тела и получающие энергию при окислении серы и ее восстановленных продуктов. Типичными представителями тионовых бактерий являются *Thiobacillus* (*Th.*) *thioparus*, *Th. thiooxidans*, *Th. ferrooxidans*. В настоящее время доказано, что в окислении сульфидных минералов и в образовании зон окисления тионовые бактерии играют очень большую роль.

Содержание тионовых бактерий в водах окисляющихся медноколчеданных и полиметаллических месторождений Урала, Армении и других районов составляет 10^4—10^5 клеток в 1 мл воды. Условия и среда развития тионовых бактерий, окисляющих восстановленные соединения серы и других элементов, приведены в табл. 2.16.

Помимо автотрофов в водах рудных месторождений распространены и гетеротрофы, геохимическая деятельность которых связана с образованием органических кислот. Последние образуют с металлами комплексные соединения (хелаты) или соли, и в таком виде металлы выщелачиваются из руд.

В связи с важной ролью бактерий в окислении сульфидных минералов следует отметить большие перспективы бактериального выщелачивания металлов из бедных руд [Каравайко и др., 1972]. В настоящее время за рубежом из руд, содержащих всего 0,2—0,6% меди в виде сульфидов или окислов, ежегодно получают до 20% меди. В СССР также имеется поло-

Таблица 2.16

Микроорганизмы, окисляющие восстановленные соединения железа, серы и сурьмы [Экология..., 1976]

Микроорганизмы	Местообитание	Источник энергии	T, °C	pH	
				предел	оптимум
Thiobacillus (*Ferrobacillus*) *ferrooxidans*	Месторождения серных и сульфидных руд, угольные и золоторудные месторождения	Сульфидные минералы, S^0, Fe^{2+}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}	2—40	1,0—4,8	2,0—3,0
Микоплазмоподобные термофильные	Кислые термальные источники Йеллоустонского национального парка	MoS_2, $CuFeS_2$, S°, Fe^{2+}	45—70	—	2,5
Близкие к роду *Metallogenium*	Кислые воды угольных месторождений	Fe^{2+}		3,5—4,5	—
Thiobacillus thiooxidans	Месторождения серных и сульфидных руд, водоемы	S°, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$	2—4	0.5—5,2	2,0—3,0
Thiobacillus «y»	Ртутно-сурьмяные, сурьмяные и золоторудные месторождения	S°, $S_2O_3^{2-}$, PbS, Sb_2S_3, Sb_2S_5	До 40	4,5—8,5	8,0
Thiobacillus denitrificans	Серные, сурьмяные и ртутно-сурьмяные месторождения	SO, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-}, H_2S		6,0—8,0	6,2—7,0

Таблица 2.17

Распространение физиологических групп бактерий в подземных водах нефтеносных и ненефтеносных площадей, % [Дутова, 1964]

Исследованные площади	Сапрофиты	Аммонифицирующие	Денитрифицирующие	Сбраживающие глюкозу	Разрушающие нафтеновые кислоты	Сульфатвосстанавливающие	Клетчатковые	Тионовые		
								Th. thioparus	*Th. thiooxidans*	*Th. denitrificans*
Нефтегазоносные площади запада Средней Азии	83	72	45	42	18	45	0	61	31	84
Ненефтегазоносные площади запада Средней Азии, Сибири, Кавказа, Прибалтики	94	95	64	48	74	0	23	76	45	72

жительный опыт добычи меди с помощью бактериального выщелачивания на Урале (Дегтярский, Блявский и другие рудники).

Таблица 2.18

Состав микрофлоры поровых растворов, тыс. клеток/1 мл раствора

Фракция поровых растворов	Бактерии, растущие на МПА		Бактерии, растущие на КАА
	спорообразующие	неспорообразующие	
I	294,0	139,1	1391
II	54,0	162,5	763
III	0,04	32,0	321

Важную роль микрофлора играет и в превращениях органической составляющей подземных вод. Разлагая остатки наземной растительности — клетчатку, углеводы, белки, она способствует формированию разнообразных органических соединений, что подтверждается данными анализа водорастворенных веществ. При разрушении бактериями белков, углеводов и клетчатки в качестве промежуточных продуктов неизменно образуются органические кислоты, широко распространенные в подземных водах. Максимальные концентрации жирных кислот приурочены к водам нефтегазовых (газоконденсатных) месторождений, что приводит к выводу об анаэробном окислении углеводородов. Широкое распространение анаэробных бактерий в водах нефтяных месторождений подтверждает возможность анаэробного распада углеводородов с образованием жирных кислот. Выявленные специфические особенности бактериального населения вод нефтегазовых месторождений учитываются в нефтепоисковой практике (табл. 2.17). Использование углеводородокисляющих бактерий в качестве поискового признака на нефть лежит в основе микробиологического метода поисков залежей нефти и газа, впервые разработанного в СССР.

Микроорганизмы обнаружены не только в свободных, но и в связанных водах. При этом, по данным исследований Томского политехнического института [Поровые растворы..., 1981], микрофлора поровых растворов обладает даже более высокой биологической активностью, чем соответствующие микроорганизмы свободных вод. Это, вероятно, обусловлено специфическим характером геохимической обстановки связанных вод (см. гл. 1).

Некоторое представление о микроорганизмах поровых вод дает табл. 2.18, в которой приведен общий состав гетеротрофной (сапрофитной) микрофлоры, обнаруженной в связанных водах буровато-серых глин верхнего палеогена в районе «Лагерного сада» (Колывань-Томская зона).

Количественный анализ гетеротрофных бактерий показал, что в поровых растворах II и III фракций существенно преобладают неспоровые бактерии. В породах до отжатия порового раствора споровые бактерии, растущие на МПА, составляют от 82,3 до 100%, а в растворах II фракции — 79,5% с понижением до 9%. В поровых растворах III фракции споровые бактерии, растущие на МПА, не обнаружены. Актиномицеты выявлены в поровых растворах I фракции. Бактерии, растущие на КАА и обнаруженные в породах, присутствуют во всех фракциях раствора.

Биологическая активность микрофлоры поровых вод изучалась в лабораторных условиях путем сравнительного анализа скоростей чисто химического и химико-биологического окисления разнообразных сульфидных руд в условиях различных сред. В результате установлено значительное (в 5—10 раз) повышение скорости бактериального выщелачивания руд по сравнению с химическим. Все это свидетельствует о том, что роль и значение процессов, протекающих в связанных водах, вероятно, значительно многообразнее, чем это принято считать. Без изучения всего биохимического многообразия процессов в системе вода — порода проблема формирования химического состава подземных вод вряд ли может быть решена.

2.6. СОСТАВ ПОРОВЫХ (СВЯЗАННЫХ) РАСТВОРОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Поровые растворы горных пород представляют собой гигантскую по масштабу слабо изученную своеобразную геохимическую среду, играющую важную роль в развитии многих геологических процессов (см. гл. 1). Роль и значение поровых растворов в формировании подземных вод определяются этапом развития геологической структуры, их генетическими особенностями и глубиной захоронения.

Исследования последних лет показали, что состав поровых вод определяется литолого-фациальным и минералогическим составами пород, активностью водообмена, составом и содержанием органического вещества и особенно активностью микроорганизмов. Специальные эксперименты, целью которых было выявление возможных соотношений между составами поровых растворов и свободной воды, а также изменений состава порового раствора по мере увеличения прилагаемого к образцу давления, были осуществлены П. А. Крюковым (1971). Установлено, что в образцах с естественной влажностью по мере увеличения давления до 5000 кг/см^2 и более концентрация солей в отжимаемом растворе постепенно понижается. Влажность и давление, при которых начинает уменьшаться содержание основных ионов, неодинаковы и определяются гидрофильностью глин: чем более они гидрофильны, тем при более высокой влажности и низком давлении уменьшается концентрация раствора.

Весьма сложен вопрос и о взаимоотношениях системы поровые растворы — гравитационные воды применительно к природным условиям. Исследования показывают, что в природной обстановке соотношения между рассматриваемыми параметрами различны: 1) поровый раствор и гравитационная вода имеют близкие составы; 2) поровый раствор более концентрирован, чем свободная вода; 3) поровый раствор менее концентрирован, чем свободная вода. Каждый из трех случаев обусловлен определенным этапом развития геологической структуры, характером преобразования горных пород, генетическим типом поровых и свободных вод.

Сложные взаимоотношения состава поровых и свободных вод подтверждаются и результатами исследований в бассейне р. Чижапка (Западно-Сибирский артезианский бассейн). Горные породы здесь представлены верхнемеловыми и кайнозойскими отложениями, которые по литолого-фациальным условиям разделяются на три толщи.

Сводная характеристика состава поровых растворов и пластовых вод рассмотренных толщ приведена в табл. 2.19.

В условиях зоны гипергенеза состав поровых вод также различен. Чаще всего здесь имеем дело с пресными растворами, состав которых близок составу грунтовых вод и вод зоны аэрации. В качестве примера приведем данные о составе поровых вод лагерносадской свиты (район г. Томска), которые отжимались при трех разных ступенях давлений: 0—50, 50—500 и 500—3000 кг/см^2.

Отложения лагерносадской свиты представлены тремя горизонтами. Нижний сложен темно-серыми глинами коры выветривания отложений

Сравнительная характеристика усредненного химического состава плас

Возраст отложений	Объект исследований	М	Cl^-	Na^+	$C_{орг}$
Палеоген-четвертичные	Пластовая вода	230	13	37	31
	Поровые растворы	350	44	18	35
Палеогеновые	Пластовая вода	160	8	40	33,5
	Поровые растворы	2480	360	170	70
Мел-палеогеновые	Поровые растворы	5100	1970	1340	47,6

нижнего карбона. Тяжелая фракция этих глин слагается сидеритом, магнетитом и пиритом. Зерна указанных минералов сильно разрушены. Отмечается примесь циркона, граната. Поровый раствор, отжатый из глин, характеризуется низким значением pH (1,8—2,05). Это связано с процессами окисления, в которых весьма значительную роль играют микроорганизмы. Поровые растворы обладают высокой минерализацией (до 130 г/л), по химическому составу сульфатные железистые. Содержания элементов (мг/л) составляют: Fe^{2+} — 2790, Fe^{3+} — 34140, SO_4^{2-}—92 901, $C_{орг}$ — 500 мг/л, Cl — 37. Микрокомпоненты представлены следующим комплексом: Cu, Zn, Ni, Co, Bi, W, Sb, V, Ba, Mo, Ti.

Второй горизонт представляет собой верхнюю более выветрелую часть коры выветривания. Она слагается серовато-белыми каолиновыми глинами, местами переотложенными. В составе глинистой фракции главную роль играют минералы группы каолинита. Этот горизонт по сравнению с нижним характеризуется значительно меньшим содержанием органического вещества и концентрацией ряда микрокомпонентов. Его поровые растворы слабощелочные (pH 7,15—7,5), пресные (общая минерализация 250 мг/л), сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые, содержат железа 2 мг/л, комплекс микрокомпонентов Cu, Sb, Sr, V, Ba.

Осадки коры выветривания перекрываются верхнепалеогеновыми буровато-серыми пластичными глинами с наличием детрита (третий горизонт). Поровый раствор глин слабощелочной (pH 7,4—8,2), пресный (общая минерализация 360—385 мг/л), содержит Fe^{3+} до 0,5 мг/л, микрокомпонентный состав определяется Cu, Zn, V, Ba, As [Поровые растворы..., 1981].

Как следует из приведенных данных, поровые растворы, выделенные из разных горизонтов, значительно отличаются по своему химическому составу, что, вероятно, обусловлено различной степенью промытости отложений, разнообразием минералогического состава глин и грубообломочных фракций, а также характером геохимической среды. Отмечается изменение состава растворов и по мере увеличения прилагаемого давления.

Поровым растворам осадочных горных пород принадлежит важная роль, обусловливающая не только формирование состава подземных вод, но и физико-механические свойства горных пород, перераспределение химических элементов, образование многих видов полезных ископаемых, включая месторождения нефти и газа, формирование вторичных ореолов и потоков рассеяния и многие другие геологические явления. Особого внимания заслуживает обнаружение в поровых водах разной микрофлоры. Последняя значительно расширяет понятия геохимической экологии, экогенеза и в целом биосферы. Как известно, геохимическая среда играет значительную роль в гетерогенности популяций. Поэтому мы считаем, что дальнейшее, более детальное, изучение поровых растворов позволит подойти к установлению генетической природы закономерностей распределения геохимических и биологических параметров в системе горная порода — поровые растворы — свободная вода.

Таблица 2.19

товых вод и поровых растворов отложений бассейна р. Чижапка, мг/л

Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	K^+	Li	B	Ti	Sr	Fe
26	7	17	3,0	0,150	—	0,016	0,110	0,16
67	22	15	1,8	0,124	—	—	—	0,80
31,1	0,3	20	4,2	0,158	—	0,300	—	2,30
426	350	128	2,4	0,448	33	0,250	1,871	2,30
319	438	169	10	0,414	334	0,171	7,126	1,73

ЛИТЕРАТУРА

Басков Е. А., Суриков С. Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М.: Недра, 1975. 172 с.

Бирштехер Э. Нефтяная микробиология. Л.: Гостоптехиздат, 1957. 314 с.

Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 226 с.

Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки.— В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 253—277.

Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения (о значении коэффициентов пропорциональности).— В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 25—35.

Геология нефти и газа Западной Сибири/А. Э. Конторович, И. И. Нестеров, Ф. К. Салманов и др. М.: Недра, 1975. 680 с.

Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра /Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К. и др. М.: Наука, 1965. 160 с.

Германов А. И., Пантелеев В. М., Швец В. М. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М.: Недра, 1975. 136 с.

Гидрогеология СССР. Т. 16. Западно-Сибирская равнина. М.: Недра, 1970. 368 с.

Голева Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 216 с.

Дутова Е. Н. Микробиологические процессы в подземных водах нефтегазоносных артезианских бассейнов запада Средней Азии и их геохимическое значение. Автореф. канд. дис. Л., 1964. 20 с.

Жеребцова И. К., Волкова И. Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера.— Геохимия, 1966, № 7, с. 832—845.

Зайцев И. К. Анализ основных гипотез формирования соленых и рассольных вод в свете новейших данных.— Сов. геология, 1968, № 1, с. 57—67.

Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1973. 224 с.

Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972. 248 с.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978. 279 с.

Кирюхин В. К., Мельковицкая С. Г., Швец В. М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976. 189 с.

Корценштейн В. Н. Методика гидрогеологических исследований нефтегазоносных районов. М.: Недра, 1976. 309 с.

Корценштейн В. Н. К оценке глобальных ресурсов растворенных газов подземной гидросферы.— Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 448—449.

Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с

Крамаренко Л. Е. Микроорганизмы сильносоленосных вод и рассолов.— В кн.: Подземные рассолы СССР. Л.: ВСЕГЕИ, 1976, с. 101—110.

Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.

Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 240 с.

Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М.: Недра, 1975. 262 с.

Ломоносов И. С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука. 1974. 166 с.

Матусевич В. М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 157 с.

Методы и направления исследований органических веществ подземных вод. М., 1975, ч. I — 189 с.; ч. II — 186 с. (Труды ВСЕГИНГЕО, вып. 96).

Никитина И. Б. Геохимия ультрапресных вод мерзлотных ландшафтов. М.: Наука, 1977. 146 с.

Овчинников А. М. Минеральные воды. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.

Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.

Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М.: ВНИИОЭНГ 1967. 313 с.

Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского бассейна. М.: Наука, 1966. 332 с.

Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М.: Изд-во МГУ, 1969. 214 с.

Поровые растворы горных пород как среда обитания микроорганизмов/Удодов П. А., Коробейникова Е. С., Рассказов Н. М. и др. Новосибирск: Наука, 1981. 176 с.

Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975. 208 с.

Природные изотопы гидросферы/Ферронский В. И., Дубинчук В. Т., Поляков В. А. и др. М.: Недра, 1975. 278 с.

Стадник Е. В. Геохимия природных газов осадочных бассейнов Русской платформы. Автореф. докт. дис. М., 1978. 36 с.

Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 246 с.
Шварцев С. Л., Кузьмин С. П. Редкие и рассеянные элементы в подземных водах юго-востока Западно-Сибирского бассейна. — В кн.: Гидрогеология нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, 1977, с. 85—90.
Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 191 с.
Швец В. М., Кирюхин В. К. Органические вещества в минеральных лечебных водах.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1974, т. 49, вып. 6, с. 83—96.
Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Распределение газов в термальных водах СССР. Объяснительная записка к карте в м-бе 1 : 5 000 000. М.: Наука, 1972. 61 с.
Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 219 с.
Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов/Под ред. М. В. Иванова. Пущино, 1976. 179 с.
Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 389—427.
Collins A. G. Geochemistry of oilfield waters. Amsterdam: Elsvier Sci. publ., 1975. 496 p.
Craig H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters.— Sci., 1961, v. 133, N 3467, p. 1833—1834.
Hem J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 2nd ed. Washington, 1970. 363 p.
Schoeller H. Gèochimie des eaux souterraines. Paris, 1956. 218 p.

Tardy Y. Gèochemie des altèrations. Études des arénes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg, 1969. 200 p.
Uzumasa Y. Chemical investigation of hot springs in Japan. Tokyo: Tsukiji Shokon Co., 1965. 189 p.
Waring G. A. Thermal springs of the Unated States and other countries of the world. A summary.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1965, N 492, 382 p.
White D. E. Summary of chemical characteristics of some waters of deep origin.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1960, N 400-B, p. 452—454.
White D. E., Hem I. D., Waring G. A. Chemical composition of subsurface waters.— U. S. Geol., Surv. Prof. Paper, 1963, N 440-F. 67 p.
Zyka V. Prumérné chemické slozeni povrchovych a spodnich (sladkych) vod.—Sb. geolá ved. TG, 1972, 10, p. 69—90.

3. ВЕДУЩИЕ ФАКТОРЫ, ПРОЦЕССЫ И ОБСТАНОВКИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Источниками растворенных веществ в подземных водах служат мантия (летучие компоненты магмы), литосфера (породы и минералы), биосфера (органическое вещество), гидросфера (океаны, моря, озера, реки) и атмосфера (осадки). Состав подземной гидросферы постоянно изменяется. Миграция подземных вод представляет собой итог простых и сложных форм движения, а их состав — исторический итог миграции вещества в земной коре.

Познать сложное явление можно только тогда, когда изучаются отдельные его стороны без отрыва и изоляции их друг от друга. Составными частями применительно к формированию состава подземных вод будут *факторы*, *процессы и обстановки*, в которых действуют факторы и протекают процессы. Этими тремя ингредиентами обусловливаются закономерности формирования состава подземных вод [Пиннекер, 1977].

Провести строгую грань между ними довольно трудно. Под факторами формирования состава подземных вод понимают движущие силы (причины), вызывающие изменение состава воды в земной коре. Процессы — следствия факторов — создают или преобразуют состав подземных вод.

Что же касается обстановок, то они представляют природный фон, т. е. среду существования подземных вод, от них зависит интенсивность воздействия факторов и направленность процессов.

3.1. ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Е. В. Посохов (1969, 1975) подразделяет факторы формирования состава подземных вод на группы: 1) физико-географические (рельеф, гидрографическая сеть, климат, выветривание, почвы); 2) геологические (геологическая структура, тектонические движения, геостатическое давление, геоморфология, литолого-минералогический состав пород, экзогенное минералообразование, ювенильный и газовый факторы); 3) гидрогеологические (гидрогеодинамический и палеогидрогеологический факторы); 4) физико-химические (химические свойства элементов, окислительно-восстановительные условия, растворимость солей, диффузия, осмос, гравитационная дифференциация, смешение вод, катионный обмен); 5) физические (температура, давление, внутрипородное испарение, время, пространство); 6) биологические (влияние растительности и микроорганизмов); 7) искусственные (хозяйственная деятельность человека).

Близка к этому подразделению и систематизация К. Е. Питьевой (1978), которая выделяет следующие факторы: 1) климатолого-геоморфологические; 2) геологические и гидрогеологические: а) структурно-тектонические; б) термодинамические и в) гидродинамические; 3) искусственные.

В противоположность Е. В. Посохову А. Е. Ходьков и Г. Ю. Валуконис (1968) выделяют всего две группы факторов формирования природных вод: 1) факторы, связанные с проявлением внутренних свойств атомов, молекул, ионов и обусловливающие трансляционное движение частиц, диффузию и т. д., и 2) факторы, вызванные влиянием внешней среды (физико-географические и геологические условия, деятельность живых организмов и т. д.). С последним подразделением трудно согласиться, так как авторы смешивают факторы формирования состава вод с факторами миграции вещества, установленными в свое время А. Е. Ферсманом. В этом отношении систематика Е. В. Посохова представляется более приемлемой, поскольку способствует целенаправленному пониманию сущности формирования состава подземных вод.

Вместе с тем группировка Е. В. Посохова включает не только факторы, но и процессы формирования состава подземных вод. По существу, многие из указанных им факторов — это процессы, формирующие состав подземных вод. К ним, например, относятся диффузия, экзогенное минералообразование (т. е. кристаллизация солей из подземных вод), смешение вод, осмос, катионный обмен, внутрипородное испарение.

Трудно согласиться с выделением в самостоятельную группу гидрогеологических факторов, т. е. гидрогеодинамического и палеогидрогеологического. Первый представляет собой, в сущности, проявление процесса фильтрационного массопереноса. Что касается палеогидрогеологического фактора, то его воздействие на состав подземных вод косвенно рассматривается в группе физических и прочих факторов как частный случай фактора времени. К группе физических факторов, вероятно, следует отнести и геостатическое давление, являющееся разновидностью давления вообще. Нет смысла самостоятельно выделять геоморфологический фактор, так как его роль проявляется через рельеф, геологическое строение и типы почв.

С учетом сказанного основные факторы формирования состава подземных вод представляются в следующем виде:

физико-географические (рельеф, гидрология, климат, выветривание и цементация);

геологические (геологическая структура, тектонические движения, тип пород, магматизм, газовый фактор);

физико-химические (химические свойства элементов, растворимость химических соединений, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия);

физические (температура, давление, время и пространство);

биологические (влияние живого вещества, почвы, ландшафт);

искусственные (воздействие деятельности человека).

Значение каждого фактора в формировании состава подземных вод далеко не равноценно. Различают *прямые факторы*, непосредственно воздействующие на состав воды, и *косвенные*, определяющие условия, в которых происходит взаимодействие веществ с водой. Их называют еще первостепенными и второстепенными или ведущими и подчиненными. В этой связи заслуживает внимания развиваемая С. Л. Шварцевым (1978) идея о соподчиненности факторов формирования состава вод.

Характеристика факторов формирования состава подземных вод дается по обстоятельной монографии Е. В. Посохова (1969) с некоторыми добавлениями и изменениями [Перельман, 1968; Овчинников 1970; Посохов, 1975; и др.].

3.1.1. Физико-географические факторы

Рельеф оказывает влияние на водообмен, от которого зависит минерализация и состав подземных вод. Это — косвенный фактор.

Роль рельефа особенно велика в горных районах, где сильная расчлененность способствует хорошей промытости и проточности пород. При прочих равных условиях чем сильнее расчленен рельеф, тем благоприятнее возможности для появления пресных подземных вод. На равнинных пространствах и при мелкобугристом рельефе подземным водам свойственна пестрота минерализации и состава. В понижениях рельефа формируются, как правило, минерализованные воды, хотя встречаются западины с линзами пресных вод, окруженные солеными водами. Такие случаи характерны для аридной зоны и сухих степей.

Большое влияние на состав подземных вод оказывают формы рельефа. Е. В. Посохов намечает следующую закономерную последовательность: на приподнятых участках бассейнов, где породы хорошо промываются, подземные воды имеют относительно низкую минерализацию и в основном гидрокарбонатный состав; в пониженных частях, куда направлен сток солей с возвышенностей, минерализация повышается, в водах появляются сульфаты и хлориды.

Гидрология воздействует на подземные воды прежде всего через гидрографическую сеть, которая, как и рельеф, влияет на водообмен. Густая гидрографическая сеть с глубоким эрозионным врезом способствует водообмену в водоносных горизонтах, выносу солей и формированию пресных подземных вод. При редкой гидрографической сети и неглубоком ее врезе подземный сток затруднен, что вызывает повышение минерализации подземных вод. Влияние гидрографической сети косвенное.

Зато реки, озера, океаны и моря выступают в роли прямого фактора, если их воды расходуются на питание водоносных горизонтов. Тогда они непосредственно формируют состав подземных вод. Особенно велико значение речных вод в периоды паводков. Слабоминерализованные паводковые воды в прибрежной полосе уменьшают минерализацию подземных вод и изменяют их состав. Реки, транзитом пересекающие пустыни (Амударья, Сырдарья и др.), в течение всего года питают подземные воды.

Океаны и моря выступают в качестве ведущего фактора при трансгрессиях. Если наступление моря продолжается длительное время, то оно сопровождается образованием осадочных отложений, в которых захороняются минерализованные морские воды.

Климат может считаться одним из главнейших прямых факторов формирования состава подземных вод. Среди множества климатических элементов к первостепенным относятся атмосферные осадки, температура и испарение.

Атмосферные осадки формируют ресурсы подземных вод, в «готовом» виде передают им соли. Общее количество метеорной влаги, ежегодно поступающей на поверхность суши, составляет 110 305 км^3 [Львович, 1974]. Эта вода способна покрыть земной шар слоем толщиной 834 мм. Правда, далеко не все атмосферные осадки участвуют в питании подземных вод, а только немногим более 10%. В недра земли проникают главным образом осадки, выпадающие в умеренных широтах весной, летом или осенью. В условиях сухого климата они быстро испаряются и не достигают поверхности грунтовых вод. Инфильтрацию затрудняет также сильная расчлененность рельефа, наличие слоя сезонно- и многолетнемерзлых пород и т. д.

Испарение наиболее действенно в зоне недостаточного увлажнения. Здесь оно обусловливает постепенное концентрирование солей в водах. На формировании и изменении состава грунтовых вод наиболее сильно сказывается внутрипородное испарение, в процессе которого происходит отрыв молекул водяного пара от зеркала грунтовых вод. Этот процесс активно протекает при глубине зеркала менее 2,0—2,5 м, с увеличением глубины интенсивность его падает и на минерализацию и состав грунтовых вод он не влияет. Испарение во многом зависит и от температуры, роль которой рассмотрена ниже.

Выветривание и цементация. Совокупность процессов физического, химического и биогеохимического изменения минералов и горных пород, называемая выветриванием, приводит к обогащению подземной гидросферы различными соединениями. Выветривание выступает как процесс перевода вещества в раствор. Подземные воды — агент выветривания. Поэтому выветривание, в особенности химическое и биогеохимическое, следует считать прямым и ведущим фактором формирования состава подземных вод в приповерхностных условиях. Мощность зоны выветривания, по Б. Б. Полынову, достигает иногда 500 м.

В результате выветривания горных пород образуются остаточные продукты и растворимые соли. Последние формируют разнообразный ионно-солевой состав подземных вод [Шварцев, 1978]. Воздействие агентов выветривания прежде всего приводит к разрушению горных пород вследствие гидролиза, выщелачивания или растворения. Большую роль играют гидратация и окисление, сопровождаемые деятельностью живых организмов. Все эти формы выветривания представляют процессы, формирующие состав подземных вод.

Выщелачивание, гидратация и окисление всегда сопровождаются противоположными процессами: выпадением в осадок, дегидратацией и восстановлением. Группу процессов, противоположную выветриванию, называют цементацией [Перельман, 1968]. Цементация с глубиной сменяет выветривание. Для водоносных горизонтов, особенно глубоких, она проявляется в окремнении и кальцитизации, перекристаллизации минералов и образовании эпигенетических минеральных соединений (железа, меди, урана и т. д.). За счет цементации уменьшается пористость пород.

3.1.2. Геологические факторы

Геологическая структура определяет динамичность, а вместе с ней минерализацию и состав подземных вод. Значение геолого-структурных форм в распределении подземных вод по степени минерализации и составу наглядно показано Н. К. Игнатовичем, различавшим структурные элементы по раскрытости, проточности и промытости, а также интенсивности водообмена.

Подземные воды закрытых структурных элементов бывают наиболее минерализованными, по составу преимущественно хлоридными натриевыми или кальциевыми. В раскрытых структурных элементах, наоборот, подземные воды наименее минерализованы и имеют обычно гидрокарбонатный кальциевый состав.

Тектонические движения принято делить на колебательные, складчатые и разрывные. Ими создается современный геолого-структурный план.

Колебательные движения положительного знака в приподнятых участках суши вызывают опреснение подземных вод, а в глубоких горизонтах — выжимание древних минерализованных вод и замену их молодыми, менее минерализованными. По мере погружения снижается темп водообмена, вследствие чего создаются условия для повышения минерализации подземных вод. В результате отрицательных движений зона пресных подземных вод погружается и в ней становятся возможными процессы засоления подземных вод.

Складчатые и разрывные движения резко нарушают установившуюся гидрогеохимическую зональность. Горные страны, претерпевшие воздействие складчатых и разрывных дислокаций, оказываются глубоко и хорошо промытыми пресными водами. Новейшие тектонические движения приводят к образованию разрывных зон, по которым в современную эпоху выводятся из глубин термальные воды.

На большое значение тектонических разломов и различного рода дизъюнктивных дислокаций в образовании гидрогеохимических аномалий обращает внимание А. М. Овчинников (1970). Являясь каналами для гидравлической связи между водоносными горизонтами, такие структурные элементы способствуют смешению подземных вод различного состава.

Вещественный состав пород. Если геологическая структура и тектонические движения относятся к косвенным факторам формирования состава подземных вод, то горные породы и минералы формируют вещество подземной гидросферы. Вещественный состав пород — прямой фактор первостепенного значения, на что указывали еще естествоиспытатели древности Аристотель (IV в. до н. э.) и Плиний Старший (I в. н. э.). «Воды суть такого качества, какого земли, через которые они текут»,— учил Аристотель. Аналогично высказывание Плиния Старшего: «Каковы породы, таковы и воды».

Наблюдаемое часто несоответствие состава подземных вод составу вмещающих пород вызывается, с одной стороны, физико-химическими и биогеохимическими процессами, происходящими в подземной гидросфере, а с другой — передвижением подземных вод и привносом растворенного вещества извне (например, из мантии). В результате влияния названных процессов состав подземных вод изменяется, он уже не отвечает составу вмещающих пород. Порой взаимосвязи совсем не видно. Но подобные обстоятельства не должны служить причиной игнорирования решающей роли вещественного состава пород в формировании ионно-солевого комплекса подземных вод (см. гл. 4).

При взаимодействии подземных вод с породами в условиях активного водообмена в раствор переходит очень небольшое количество солей. Поэтому в изверженных и метаморфических породах, а также в терригенных разновидностях осадочных пород подземные воды обладают сравни-

тельно низкой минерализацией и преимущественно гидрокарбонатным составом, формирующимся за счет углекислотного выветривания полевых шпатов.

Влияние пород на состав подземных вод особенно хорошо заметно, когда вода взаимодействует с легкорастворимыми минералами и породами: галитом, гипсом, доломитом, известняком. Галит дает хлоридные натриевые воды, гипс — сульфатные кальциевые, доломит — гидрокарбонатные магниево-кальциевые и известняк — гидрокарбонатные кальциевые.

Магматизм как фактор формирования состава подземных вод одними исследователями считается ведущим, другими — полностью отвергается, третьими — принимается в расчет как возможный поставщик тех или иных компонентов подземных вод. Столь различный подход к роли магматических процессов объясняется слабой изученностью летучих веществ, выделяющихся при дифференциации магмы. Сложность вопроса заключается и в отсутствии надежных критериев для установления различий между ювенильными (эндогенными) и вадозными (экзогенными) водами, так как все специфические элементы, характерные для магматических эксгаляций, могут попасть в подземные воды иными путями. Поэтому значение магматизма в формировании состава подземных вод до сих пор представляется проблематичным, и вокруг этого вопроса идут ожесточенные дискуссии.

Не останавливаясь на предмете спора «нептунистов» (сторонников вадозного происхождения подземных вод) и «плутонистов» (защитников ювенильного генезиса), подчеркнем, что идея «ювенильных» вод в том виде, как ее сформулировал Э. Зюсс, сейчас поддерживается только крайними «плутонистами», считающими магматические эксгаляции основными поставщиками растворенных веществ глубоких подземных вод (см. «Основы гидрогеологии.Общая гидрогеология»). Таких взглядов, в частности, придерживаются В. Ф. Дерпгольц (1962) и Е. С. Гавриленко [Гавриленко, Дерпгольц, 1971]. Глубинные растворы, по их мнению, создали так называемую «гидрохлоросферу», за которую принимаются практически все хлоридные воды Земли.

Петрологи и специалисты по рудным месторождениям в наше время уже не относят гидротермальные растворы к чисто ювенильным, но придают важное значение также инфильтрогенным, седиментогенным и особенно метаморфогенным водам, которые смешиваются с ювенильными [Коржинский, 1962; Чухров, 1964; Сауков, 1966; Смирнов, 1969; и др.]. Поэтому, говоря о значении магматических флюидов, нельзя согласиться с некоторыми «нептунистами», которые вообще отрицают какое-либо участие летучих компонентов магмы в формировании состава подземных вод даже в областях молодого и современного вулканизма. Вряд ли правильно ионно-солевой комплекс термальных вод связывать целиком с выщелачиванием вмещающих пород, а газовый состав углекислых вод объяснять только термометаморфизмом или экзогенными процессами.

Газовый фактор оказывает большое влияние на ионно-солевой состав подземных вод. Обычно газ растворен в воде, но бывает и в свободном состоянии (см. раздел 2.2). Степень и характер газонасыщенности определяют растворимость и миграцию химических элементов в подземных водах. Между ионно-солевым и газовым составом подземных вод существует тесная парагенетическая связь. Подробно парагенезис подземных вод и растворенных газов рассмотрен М. С. Гуревичем (1948). На примере изучения Русской и Западно-Сибирской платформ он показал зависимость отношений $(Ar \cdot 100)/N_2$ и He/Ar растворенных газов от степени минерализации и ионно-солевого состава подземных вод.

3.1.3. Физико-химические факторы

Химические свойства элементов определяют их способность образовывать природные соединения. К числу важнейших физико-химических констант, тесно связанных со строением электронной оболочки атомов, относятся ионный радиус и валентность иона. Способность элементов вступать в соединения друг с другом можно охарактеризовать через химическое сродство и энергетические константы.

Ионный радиус в значительной степени характеризует подвижность химического элемента. В принципе чем он меньше, тем подвижнее гидратированные ионы. Ничтожно мал радиус водорода, что обусловливает высокую подвижность H^+ в водных растворах и его способность внедряться в кристаллические решетки минералов.

Миграционную способность определяет также валентность иона. Для металлов с ростом валентности наблюдается образование менее растворимых соединений. Одновалентные металлы дают обычно легкорастворимые соединения ($NaCl$, Na_2SO_4, K_2CO_3). Слабее растворимы соединения двухвалентных металлов ($CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$) и еще менее — трехвалентных (Fe^{3+} и Al^{3+}). Существует немало исключений из этого (например, $CaCl_2$ и $MgSO_4$ — легкорастворимые соли, $AgCl$ — труднорастворимая соль).

Геоэнергетическая теория не всегда объясняет закономерности миграции химических элементов в подземных водах, ибо подвижность ионов также определяется и другими факторами и процессами (биогеохимические процессы, сорбция и т. д.).

Растворимость химических соединений относится к прямым факторам формирования состава подземных вод. Особенно важна растворимость солей и газов.

Ионно-солевой состав подземных вод создают немногие простые или гидратированные соли. На комплексные ионы и недиссоциированные молекулы в пресных водах приходится, как правило, небольшая доля минерализации. Чаще всего встречаемые сочетания главных компонентов отличаются различной растворимостью (рис. 3.1, табл. 3.1), которая характеризует зависимость ионно-солевого состава от степени минерализации воды.

Конкретное сочетание химических элементов в растворе в значительной степени определяется величиной минерализации. С повышением минерализации молекулы растворенного вещества сближаются и сильнее взаимодействуют друг с другом, что благоприятствует образованию нейтральных молекул ($CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $CaCO_3^0$, $NaHCO_3^0$) и сложных ионов типа $NaCO_3^-$, $NaSO_4^-$, KSO_4^-, $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$

Как отмечают Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968), данные химического анализа, выраженные в виде свободных ионов (см. табл. 3.1), представляют вполне удовлетворительную модель только для растворов с ионной силой менее 0,1 (пресные и солоноватые воды). В соленых водах и рассолах должна учитываться возможность образования частиц, подобных нейтральным молекулам и комплексным ионам.

Таблица 3.1

Растворимость (числитель, %) и предельное содержание в воде (знаменатель, г/л) солевых компонентов при температуре 20°С и давлении 1 кг/см²

Ион	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Na^+	264 319	163 187	88 96	177 198
K^+	255 300	10 11	250 294	525 814
Mg^{2+}	353 441	252 337	—	0,27 0,27
Ca^{2+}	427 598	2,98 2,95	138 166	0,065 0,065

Примечание. $Mg(HCO_3)_2$ соединение непрочное, при нагревании или стоянии разлагается с выделением углекислоты, воды и образованием $MgCO_3$.

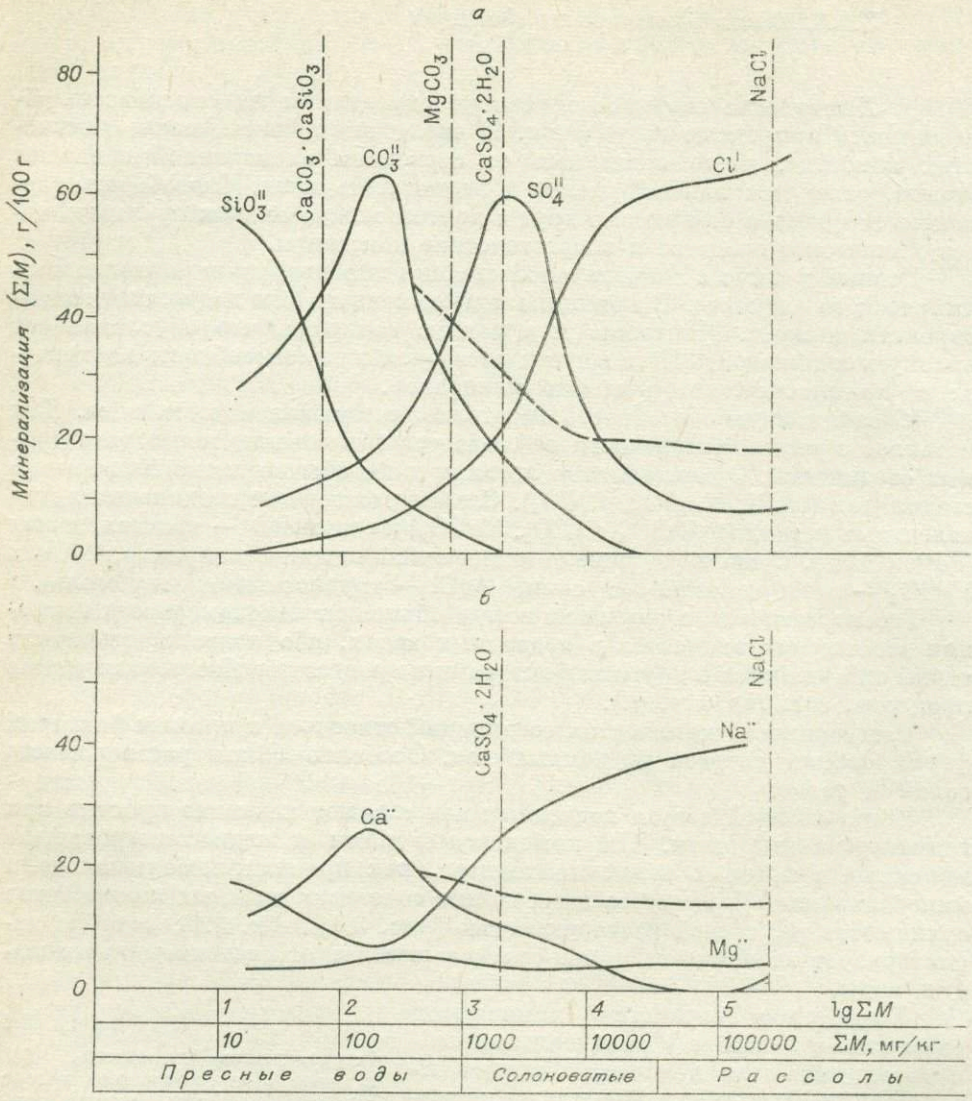


Рис. 3.1. Содержания главных анионов (*а*) и главных катионов (*б*) в природных водах различной минерализации [Валяшко, 1962].

Способность к комплексированию наиболее четко выражена у двухвалентных ионов (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}), для HCO_3^-, Na^+ и K^+ она значительно меньше, а у Cl^- практически отсутствует [1] (даже при минерализации 300—400 г/л). В рассолах комплексные ионы и ассоциированные нейтральные молекулы являются важной формой миграции химических элементов. Однако значение комплексообразования нельзя переоценивать, так как основным компонентом рассолов все же служат простой ион Cl^-.

Для пресных вод характерно преобладание гидрокарбонатов и карбонатов, поскольку именно эти анионы с кальцием образуют слаборастворимые соли. При очень низкой минерализации (менее 0,1 г/л) иногда преобладает ион кремнекислоты, образующий кремнистые кальциевые или натриевые воды.

[1] В гидротермах хлор является важным комплексообразователем (см. гл. 5).

По мере повышения минерализации появляется сульфатный ион, характерный для соленых вод. Однако из-за сравнительно невысокой растворимости сульфат кальция быстро уступает первенство сульфату натрия или магния, а чаще хлоридам, которые со всеми основными катионами образуют легкорастворимые соли с высоким пределом насыщения (см. табл. 3.1). Высококонцентрированные рассолы по составу преобладающих солей относятся к хлоридным магниевым или кальциевым.

На растворимость солей в воде влияют температура, давление и наличие примесей. Не касаясь пока температуры и давления, о которых речь пойдет ниже, отметим, что растворимость солей падает в присутствии других солей сходного ионного состава и повышается, когда в растворе находятся соли иных ионов и особенно газы. Так, в растворе хлористого натрия растворимость сульфата натрия уменьшается более чем в четыре раза, но во столько же раз возрастает растворимость сульфата магния. Еще характернее пример карбоната кальция. Обычно слаборастворимый, в подземных водах с высоким содержанием углекислоты он растворяется до нескольких граммов в литре.

Подземные воды всегда насыщены газами, растворимость которых зависит главным образом от температуры, давления и минерализации (см. табл. 2.9). Если в растворе присутствуют различные газы, то растворимость каждого пропорциональна его парциальному давлению над раствором. Этим отличаются растворимости газов и солей.

Растворенный газ стремится к равновесию с пластовым давлением. Поэтому газонасыщенность подземных вод во многом определяется расстоянием от источника газообразования. Вблизи нефтегазовой залежи концентрация метана в подземных водах всегда больше, чем в удалении от нее. Точно так же изменяется насыщенность подземных вод углекислотой в вулканических областях: она снижается по мере удаления от вулканического очага.

Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия регулируют миграцию химических элементов в подземных водах. От pH и Eh зависит растворимость минералов, а также формы нахождения элементов в растворе (см. гл. 5).

По значениям Eh и pH строятся диаграммы, на них очень удобно отражаются химический облик природных вод и поля устойчивости химических соединений с переменной валентностью (рис. 3.2). Следует, однако, помнить, что Eh — pH-диаграммы, широко используемые в практике гидрогеохимических исследований, носят ориентировочный характер, так как требуют учета температуры и давления.

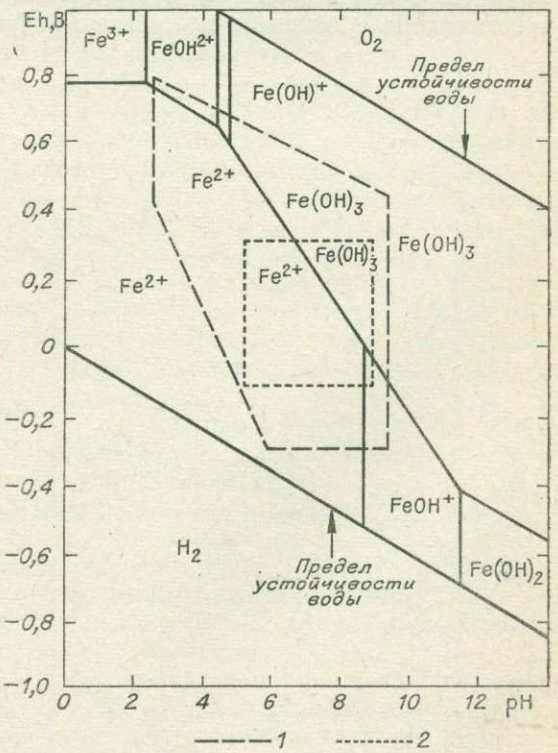


Рис. 3.2. Поля устойчивости окислов железа на pH — Eh-диаграмме.
Границы: *1* — природных, *2* — подземных вод.

3.1.4. Физические факторы

Температура — ведущий фактор, от которого зависит равновесие в системе вода — порода — газ — живое вещество. Особенно сильно температура влияет на растворяющую способность подземных вод и скорость химических реакций. Соли, растворенные в подземных водах, поразному реагируют на изменение температуры (рис. 3.3). Растворимость большинства солей по мере роста температуры увеличивается. Вследствие уменьшения растворимости, например кремнекислоты, охлаждающиеся термальные воды выделяют кремнезем. Некоторые минералы слабо реагируют на температурный фактор, например $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и NaCl, растворимость которых в интервале температур 20—60°С практически не изменяется. Гораздо реже растворимость с повышением температуры падает. К таким солям относятся $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Даже в присутствии углекислоты эти соли легко выводятся в осадок при кипячении воды.

В пределах изученных глубин земной коры температура подземных вод колеблется от —16°С (концентрированные рассолы среди многолетнемерзлых пород) до +400°С (парогидротермы очагов современного вулканизма). Температура определяет фазовые переходы воды в твердое и парообразное состояние. Когда температура становится более 75°С, замирает деятельность микроорганизмов. Изменение температуры сказывается на вязкости воды, что, в свою очередь, изменяет подвижность подземных вод и проницаемость горных пород. С изменением температуры связан и эффект активирования воды (см. гл. 1).

Давление сказывается на растворяющей способности воды в несколько меньшей степени, чем температура. Однако роль его более универсальна: от давления зависят интенсивность вытеснения связанной воды из пород и темп водообмена в подземной гидросфере. Эндогенные силы, геостатическое давление и особенно гидростатический напор представля-

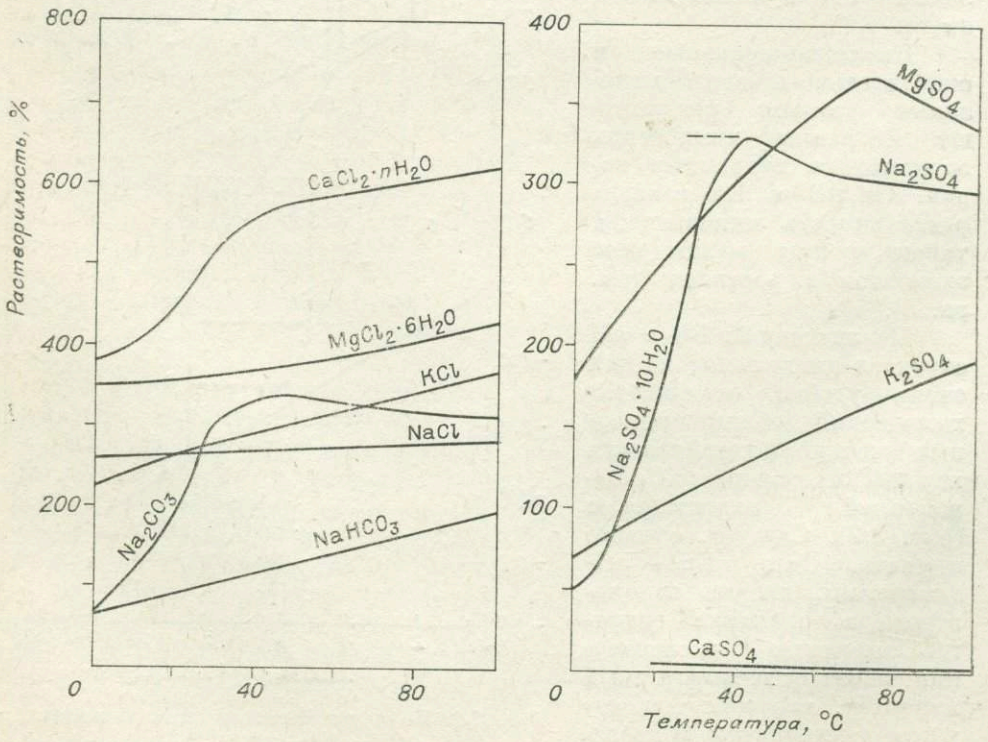


Рис. 3.3. Зависимость растворимости (‰) некоторых солей от температуры.

ют движущие силы фильтрации. Давление считается фактором формирования состава подземных вод первостепенной важности.

Воздействие давления на растворяющую способность воды слабо изучено. С ростом давления растворимость солей и минералов в воде увеличивается. Е. В. Посохов (1969) приводит экспериментальные данные В. И. Манихина, согласно которым повышение давления на каждые 1000 кг/см² вызывает увеличение растворимости гипса в 2,5—3 раза, а ангидрита—в 3—5 раз (см. табл. 3.2). Зависимость растворимости от температуры при разных давлениях неодинакова. Для гипса при понижении температуры влияние давления лишь немного ослабевает. У ангидрита наблюдается интенсивная зависимость: при атмосферном давлении растворимость с ростом температуры падает, а при высоком, наоборот, возрастает.

Таблица 3.2

Изменение растворимости (г/100 г раствора) гипса и ангидрита в зависимости от давления и температуры (по В. И. Манихину)

Давление, кг/см²	Гипс			Ангидрит		
	20°	30°	40°	20°	30°	40°
1	0,20	0,21	0,21	0,25	0,22	0,19
1000	0,50	0,60	0,60	0,84	0,70	1,00
2000	0,84	1,01	1,00	1,44	1,30	1,70
3000	1,24	1,55	1,55	1,90	2,10	3,00

С повышением давления резко увеличивается растворимость минералов, слабо реагирующих с водой в условиях, близких к поверхностным. Так, при давлениях 1000—4000 кг/см² и температурах 300—600°С кремнезем растворяется в количестве до нескольких граммов на литр.

Особенно велика роль давления в процессе дифференциации магматических расплавов. Уменьшение давления над магматическим очагом (скажем, в зонах тектонических разломов) приводит к выделению летучих, попадающих затем в подземную гидросферу. В областях современного вулканизма изменение давления играет существенную роль в обогащении подземных вод некоторыми газообразными продуктами магматического происхождения.

За счет поровых растворов, выжимаемых из пород под действием геостатического давления, формируется в значительной степени солевой состав подземных вод глубоких горизонтов артезианских бассейнов. В молодых седиментационных бассейнах, где глины содержат много влаги, геостатическое давление создает ресурсы пластовых вод, а между составом и минерализацией поровых растворов и подземных вод устанавливается полное подобие. Резкие расхождения состава и минерализации между поровыми растворами и подземными водами указывают на различный их генезис или отсутствие резерва поровых растворов в породах. Последнее характерно для древних седиментационных бассейнов, в которых влажность пород обычно не превышает 1%.

Тектонические напряжения, геостатическое давление и гидростатический напор, а также энергия восходящих флюидов из мантии — все это определяет интенсивность водообмена в подземной гидросфере. Роль водообмена в формировании состава и минерализации подземных вод хорошо известна: чем интенсивней водообмен, тем меньше минерализация подземных вод. С глубиной интенсивность водообмена падает и стабилизируется режим, следствием чего является повышение минерализации. Следовательно, при прочих равных условиях изменение темпа водообмена вызывает уменьшение или увеличение минерализации воды.

Е. В. Посохов (1969) предостерегает от слишком упрощенного понимания роли водообмена в формировании состава и минерализации подземных вод. Утверждение о прямой зависимости минерализации подземных вод от интенсивности водообмена [Chebotarev, 1955] предполагает наличие в водовмещающих породах первичных слаборастворимых солей. Кроме того, подобная зависимость имеет место, когда водообмен вызван

преимущественно напором, передающимся из области питания артезианского бассейна.

В погруженных частях осадочных толщ водообмен затрудняется и становится качественно иным. Наряду с гидростатическим напором, влияние которого подавляется, фильтрацию глубоких подземных вод обусловливают геостатическая нагрузка и эндогенные напряжения. Кроме того, напомним о воздействии хорошей гидрогеологической закрытости на снижение темпа водообмена и сохранение высокой минерализации подземных вод, что, конечно, не исключает перераспределения вещества между водой и породой.

Время — неотъемлемый фактор формирования состава подземных вод. Все факторы, обусловливающие распределение вещества в подземной гидросфере, действуют отдельно или сообща, представляя результат длительных преобразований. То же надо сказать о процессах формирования состава подземных вод. Они являются неустановившимися и изменяются во времени. Время — это продолжительность взаимодействия в системе вода — порода — газ — живое вещество, это возраст подземных вод, это, наконец, геологическая история.

Очень наглядно роль фактора времени в формировании растворенного вещества подземных вод выявляется при палеогидрогеологическом анализе. По продолжительности воздействия факторы формирования состава подземных вод разделяются на факторы, которые сказываются в течение длительного геологического времени (геологическая структура, вещественный состав пород и т. д.), и факторы сезонные или эпизодические (климат, магматизм, выветривание и др.). От продолжительности тех или иных процессов зависит состав подземных вод. Забегая несколько вперед, укажем на сложную и тесную связь переноса, концентрирования и рассеяния растворенного вещества подземной гидросферы от времени. Поэтому нужно весьма осторожно относиться к моделированию природных условий формирования состава подземных вод. Любой лабораторный эксперимент, как бы тщательно его ни выполняли, не может в полной мере учесть времени — важнейшей координаты всех геологических процессов.

Пространство. Значение пространства Е. В. Посохов (1969) выражает следующим образом: чем больше путь движения подземных вод, тем больше вероятность обогащения солями. В пространство, как фактор формирования состава подземных вод, входит объем резервуара подземных вод. Следовательно, под пространством надо понимать длину, глубину и площадь, в пределах которых происходит взаимодействие подземных вод с окружающей средой. Как и время, пространство относится к косвенным факторам формирования состава подземных вод.

3.1.5. Биологические факторы

Е. В. Посохов (1969) к биологическим факторам формирования состава подземных вод относит деятельность **растений и микроорганизмов.** Такое деление явно недостаточно, ибо из него выпадает существенный элемент биосферы — *животные.* С точки зрения влияния биологических факторов на состав подземных вод важны не отдельные живые организмы, а вся совокупность их. Эту совокупность В. И. Вернадский (1965) назвал *живым веществом.* Поэтому вряд ли целесообразно разделять биологические факторы на отдельные виды. Воздействие живого вещества на состав подземных вод представляет прямой фактор первостепенной важности. Рассмотрим его.

Биосфера — это своеобразная оболочка Земли, где проявляется геохимическая деятельность живого вещества. К ней относится большая часть гидросферы, верхняя часть земной коры и нижняя часть атмосферы. В земной коре нижняя граница биосферы отвечает температуре от +75 до

+100°С — критической температуре для развития бактерий, т. е. биологические факторы сказываются не только в зоне свободного водообмена, но и в глубоких горизонтах. Бактерии распространены до глубины 4 км [Кузнецов и др., 1962] и переносят давление до 3000—4000 атм.

А. И. Перельман (1968) работу живого вещества сравнивает с работой текучей воды. Действительно, и для воды, и для живого вещества характерны круговороты, источником энергии которых служит солнечное излучение. Общая масса живого вещества на Земле невелика, но оно постоянно образуется из минеральных тел. Через него проходит огромное количество химических соединений. Геохимическая деятельность поверхностных и подземных вод почти всегда осуществляется с участием живых организмов, обогащающих воду органическими и минеральными соединениями.

Одной из причин широкого распространения в верхних горизонтах земной коры подземных вод гидрокарбонатного кальциевого состава служит живое вещество. В условиях влажного климата и инертных пород большое значение приобретает разложение органических веществ. Окисление их приводит к образованию углекислоты. За счет нее происходит накопление гидрокарбонатов в подземных водах.

В качестве «минерализаторов» выступают бактерии. Они как бы выполняют функцию очистки литосферы от мертвых остатков организмов. Разлагая органическое вещество, бактерии переводят в подземные воды углекислоту, органические кислоты, углеводороды, соединения азота, серы, кальция, фосфора, железа и т. д. (см. раздел 2.5).

Животные и растения воздействуют на состав подземных вод главным образом через микроорганизмы. По мере отмирания животные и особенно растения отдают почве минеральные вещества, которые затем поступают в подземные воды. Животные местами вызывают загрязнение подземных вод.

Гораздо больше влияние растений. Аккумулируя огромное количество влаги, растительность понижает уровень и увеличивает минерализацию подземных вод, вызывая одновременно изменение ионно-солевого состава. Транспирационная деятельность проявляется в избирательном поглощении растениями определенных ионов из подземных вод (калия, натрия, кальция, хлора, сульфата). Известны растения, поглощающие кремний, железо, марганец, магний, алюминий, медь и другие металлы. У влаголюбивых растений — фреатофитов — корневая система иногда проникает до глубины 20—30 м. На стволах и листьях некоторых растений пустынь наблюдаются выцветы солей, которые состоят преимущественно из натрия, хлора и сульфатов.

3.1.6. Искусственные факторы

Производственная деятельность человека — так можно сформулировать существо искусственных факторов формирования состава подземных вод. Еще В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман сравнивали воздействие человека на природу с влиянием мощного геологического фактора. Р. Леггет (1969) на открытии XXIII сессии Международного геологического конгресса в докладе «Человек как геологический агент» отметил, что использование атомной энергии сделало человека геологическим агентом в масштабах, соизмеримых с природными.

Нарушение естественного режима подземных вод, вызванное разработкой полезных ископаемых, гидротехническим строительством, мелиорацией и эксплуатацией водоносных горизонтов для целей водоснабжения, а также сброс под землю загрязненных стоков, попадание в водоносные горизонты продуктов атомных взрывов и распыляемых ядохимика-

тов — таков далеко не полный перечень искусственных факторов. С каждым годом воздействие искусственных факторов возрастает, и в недалеком будущем их влияние на состав подземных вод, вероятно, будет решающим.

Из недр Земли ежегодно извлекается масса химических соединений ($NaCl$, $CaSO_4$, CO_2, металлы, нефть и т. д.). Помимо нарушения естественного баланса в системе порода — вода разработка полезных ископаемых ведет к процессам окисления, что вызывает неизбежный переход дополнительных веществ в подземные воды. В результате разработки месторождений полезных ископаемых состав подземных вод изменяется настолько, что коренным образом отличается от первоначального. Глубина окисляющего воздействия порой достигает нескольких километров (например, на нефтегазовых промыслах, где при заводнении в глубокие горизонты закачиваются целые реки).

Гидротехническое строительство вызывает перераспределение подземного стока и изменение гидрогеохимического режима подземных вод. Благодаря этому нередко возрастает агрессивность подземных вод на участках, прилегающих к водохранилищам. При создании водохранилища Братской ГЭС в прибрежных карбонатных массивах произошло опреснение подземных вод, что резко усилило процессы карстообразования.

Пожалуй, еще сильнее воздействие мелиоративных работ. Известны случаи, когда из-за непродуманной мелиорации земель происходит засоление подземных вод. При поливном земледелии настолько изменяется солевой состав грунтовых вод, что он оказывается непохожим на естественный. Попадание токсичных веществ (ртуть, свинец и т. д.) приводит к отравлению подземных вод — использовать их тогда для целей водоснабжения нельзя. Очень стойкими загрязнителями являются пестициды, которые плохо разрушаются и хорошо мигрируют, не задерживаясь в породах.

Различают следующие виды загрязнений подземной гидросферы: 1) промышленное, 2) коммунально-бытовое, 3) сельскохозяйственное, 4) за счет внедрения морских или глубоких соленых вод и 5) в результате атомных взрывов (см. «Основы гидрогеологии. Использование и охрана подземных вод . . .»).

На качество подземных вод наиболее сильно влияет промышленное загрязнение. Оно же проникает (например, при утилизации промышленных стоков) наиболее глубоко в подземную гидросферу. Загрязнение коммунально-бытовыми отходами обнаруживается в верхних горизонтах, главным образом в черте населенных пунктов. Оно приводит к локальному повышению минерализации грунтовых вод и увеличению в них содержания продуктов распада органических веществ (нитратов, аммония, хлора и т. д.). Сельскохозяйственное загрязнение, напротив, носит площадной либо даже региональный характер: из почвы в подземные воды попадают азот, калий, фтор и многие элементоорганические соединения.

Подробнее о загрязнении будет сказано в упомянутом томе настоящего издания. Поэтому здесь лишь отметим, что в конечном итоге деятельность человека ведет к зараженности подземной гидросферы и изменению состава подземных вод. О зараженности свидетельствует такой факт: местами в подземных водах содержание вредных компонентов превышает более чем в 10 раз предельно допустимые концентрации. Последствия загрязнения подземных вод трудно предугадать, да и обнаруживаются они обычно спустя много лет, иногда далеко от очага загрязнения.

Об искусственных факторах формирования состава подземных вод сказано здесь в самой общей форме. Но и этого достаточно, чтобы стало ощутимым, насколько остро стоит в наше время проблема чистой воды, проблема сохранения подземных вод от загрязнения и истощения. Задача состоит в том, чтобы человек научился предвидеть последствия своей производственной деятельности.

В нашей стране охрана подземных вод от загрязнения и истощения регулируется «Основами водного законодательства СССР и союзных республик». Строгое соблюдение этого законодательства — необходимое условие сохранения природной чистоты подземных вод.

3.2. ПРОЦЕССЫ, ФОРМИРУЮЩИЕ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В подземной гидросфере процессы массообмена взаимосвязаны. Часто один процесс стимулирует или вызывает иной, и наоборот. Как известно, чтобы познать сложное явление, необходимо изучить отдельные его стороны. Применительно к формированию вещества подземной гидросферы отдельными сторонами будут процессы, изменяющие и создающие состав подземных вод.

Вещество подземной гидросферы находится в непрерывном движении. Причина массообмена не обязательно водообмен, который связан с механической формой движения растворенных частиц. Тепловая, молекулярная, атомная и другие формы движения также обусловливают появление множества эффектов перемещения материальных частиц. Простые формы движения синтезируются в *геологической форме движения* [Кедров, 1959], которая может считаться способом существования подземной гидросферы.

В подземной гидросфере, находящейся под влиянием геологически длительного воздействия планетарных (геогравитационного и геотермического) и региональных (концентрационного) полей, перенос вещества подземных вод осуществляется двумя путями — *диффузией* и *конвекцией* (табл. 3.3). Фильтрационный перенос вещества объединяет в себе молекулярные потоки диффузии и массовые потоки конвекции.

Ведущая роль в формировании состава подземных вод принадлежит процессам воспроизводства (концентрирования) и поглощения (рассеяния) растворенного вещества. Перевод в раствор становится возможным главным образом благодаря гидролизу, выщелачиванию и растворению горных пород и минералов. Вывод из раствора осуществляется преимущественно путем кристаллизации солей и сорбции. Перевод вещества в раствор и вывод его из раствора сочетаются в ионном обмене, окислительно-восстановительных и биогеохимических реакциях, радиоактивном распаде. Взаимодействие эффектов массопереноса, воспроизводства и поглощения растворенного вещества изучает физико-химическая гидродинамика [Левич, 1959; Веригин, 1953, 1968].

Подземные воды, соприкасаясь с породами, газами и органическим веществом, постоянно изменяют свой состав. Такого рода изменения далеко не всегда связаны с процессами, переводящими вещество в раствор или выводящими его из раствора. Они могут быть вызваны процессами добавления или удаления молекул растворителя, например гидратацией

Таблица 3.3

Основные виды переноса вещества в подземной гидросфере (по С. И. Смирнову)

Градиент	Диффузионный перенос	Конвективный перенос
Геогравитационный	Бародиффузия	Вынужденная конвекция — фильтрация
Геотермический	Термодиффузия	Естественная конвекция — тепловая
Концентрации	Концентрационная диффузия	Естественная конвекция — концентрационная

и дегидратацией минералов, подземным испарением и вымораживанием.

Нам известны далеко еще не все процессы, сказывающиеся на распределении вещества и регулирующие его миграцию в подземной гидросфере. В частности, совершенно не ясна гидрогеохимическая роль магнитных и электрических явлений, хотя они, безусловно, оказывают влияние на состав подземных вод. Многие процессы слабо изучены.

В самом общем виде основные процессы, формирующие состав подземных вод, по принципу их действия разделяются на следующие группы [Пиннекер, 1977]:

1) перенос вещества, осуществляемый по механизму молекулярной диффузии и фильтрационного (диффузионно-конвективного) массопереноса;

2) процессы, переводящие вещество в раствор;

3) процессы, выводящие вещество из раствора;

4) процессы, сочетающие воспроизводство и поглощение растворенного вещества;

5) процессы добавления или удаления молекул растворителя.

Перечисленные процессы вызывают *метаморфизацию* подземных вод, т. е. изменение их состава. Как показал Н. С. Курнаков, метаморфизация вод имеет направленный характер. Если состав воды изменяется от гидрокарбонатного к сульфатному, а затем до хлоридного, то такое направление метаморфизации называют прямым. Изменение состава в обратном направлении получило название обратной метаморфизации.

3.2.1. Молекулярно-диффузионный перенос вещества

Виды диффузии. Диффузия — перераспределение вещества в какой-либо среде, вызванное тепловым движением молекул. В подземной гидросфере диффузия приводит к выравниванию концентрации растворенного вещества. В зависимости от движущей силы (см. табл. 3.3) различают *бародиффузию*, *термодиффузию* и *концентрационную диффузию*. При любом из названных видов переноса перемещение вещества происходит молекулярными потоками.

Чисто диффузионные процессы свойственны покоящимся средам. Молекулярно-диффузионный перенос вещества может быть рассчитан, если подземную гидросферу рассматривать как термодинамически замкнутую систему. Внешние силы на нее не действуют или действуют очень слабо. С известной долей условности такая обстановка присуща подземным водам глубоких горизонтов, т. е. зоне пассивного (весьма затрудненного) водообмена.

Сущность бародиффузии заключается в разделении вещества растворов по молекулярному весу под влиянием градиента давления, в результате чего происходит перемещение более тяжелых молекул сверху вниз в сторону повышения давления. При термодиффузии, когда движущей силой служит градиент температуры, наоборот, более тяжелые частицы диффундируют снизу вверх в область менее высоких температур.

Для бассейнов подземных вод со средними значениями геотермобарических параметров бародиффузия имеет, как правило, большее значение, чем термодиффузия. Только в бассейнах с очень высокими значениями геотермического градиента термодиффузионный перенос вещества может стать равным бародиффузионному.

В бассейнах подземных вод градиенты геогравитационного и геотермического полей незначительны, поэтому баро- и термодиффузия на перенос вещества подземных вод не оказывают заметного влияния. Оба процесса действуют локально и направлены противоположно друг другу.

Гораздо шире пределы изменения градиентов концентрации, что заставляет считать одним из основных механизмов молекулярно-диффу-

зионного переноса вещества в подземной гидросфере концентрационную диффузию.

Концентрационная диффузия. При стационарной диффузии, когда концентрация диффундирующего вещества в любой точке пространства с течением времени не меняется, диффузионный поток вещества может быть определен для одномерной задачи по формуле

$$J_g = D_m \operatorname{grad} C = -D_m \frac{dC}{dx}. \tag{3.1}$$

Это соотношение известно как первый закон Фика. Здесь D_m — коэффициент молекулярной диффузии, характеризующий скорость выравнивания концентрации в пористой среде, C — весовая концентрация раствора (на единицу объема), x — расстояние, $\operatorname{grad} C = \frac{dC}{dx}$ — градиент концентрации. Таким образом, диффузионный поток приводит к однородному распределению вещества во всей системе. Отрицательный знак указывает на перемещение вещества в сторону понижения концентрации. При $\operatorname{grad} C = 0$, т. е. когда концентрация постоянна, диффузионный поток отсутствует.

Если концентрация изменяется во времени, то диффузия будет неустановившейся. Тогда изменение концентрации за единицу времени при одномерной диффузии равно:

$$\frac{dC}{d\tau} = D_m \operatorname{div} \operatorname{grad} C = D_m \frac{d^2C}{dx^2}, \tag{3.2}$$

где τ — время; div — дивергенция (расхождение векторного поля).

Уравнение (3.2) выражает второй закон Фика. Оно характеризует накопление вещества в любой точке среды как функцию времени.

Величина коэффициента молекулярной диффузии изменяется в больших пределах. В пористых породах диффузия развивается по тем же закономерностям, как и в свободной среде. На численные значения D_m сильно влияют пористость, размер пор и их структура. Они меньше, чем в свободной водной фазе. Для водонасыщенных пористых сред коэффициент молекулярной диффузии варьирует от $n \cdot 10^{-10}$ в очень плотных водонасыщенных глинах до $n \cdot 10^{-6}$ см^2/с в рыхлых водонасыщенных песках. При неполной водонасыщенности величина D_m существенно зависит от влажности [Бочевер и др., 1969].

С. И. Смирнов (1971) сделал попытку количественно оценить геохимическую роль концентрационно-диффузионного переноса минерального вещества в водной фазе седиментационных бассейнов. Проведенные им расчеты показали, что в водной фазе седиментационных бассейнов растворенное минеральное вещество может мигрировать путем диффузии в течение геологического времени на расстояния, измеряемые километрами и соизмеримые с мощностью осадочного чехла земной коры. Эта миграция сопровождается направленным перемещением больших масс соли (десятки тонн на 1 м^2) и соответствующим выщелачиванием галогенных толщ (на высоту слоя до 200 м). Полученные значения масштабов диффузии позволили С. И. Смирнову высказать мнение о практически полном обессоливании ископаемых вод во всех литологических разностях пород, возраст которых древнее кайнозойского. Этот вывод вызвал возражение у сторонников существования ископаемых вод седиментационного происхождения, ибо влияние морского ионно-солевого комплекса отчетливо сказывается на глубоких подземных водах мезозойских и даже палеозойских толщ.

С. И. Смирнов опирается на весьма приближенные исходные параметры, применяя при расчетах завышенные значения D_m. Он практически не учитывает, что галогенные образования диффузионно непроницае-

мы. Отсюда излишняя категоричность его выводов. Концентрационной диффузии нельзя, очевидно, придавать столь универсального значения в формировании состава подземных вод, в том числе глубоких горизонтов Однако важен подход С. И. Смирнова к роли диффузии. Основной вывод правильнее сформулировать так: чем древнее возраст водовмещающих пород, тем меньше на составе подземных вод сказывается влияние ионно-солевого комплекса ископаемых подземных вод морского происхождения.

При количественной оценке влияния концентрационно-диффузионного переноса на формирование состава подземных вод надо пользоваться по возможности точными характеристиками скорости диффузии и реальными моделями. Кроме того, полезно сравнивать количественную оценку геохимической роли диффузии с данными, полученными иными методами (литологическими, палеогидрогеологическими, изотопными, возрастом вод). Например, А. В. Копелиович (1965) свои расчеты концентрационно-диффузионного переноса в так называемой зоне «застойных» подземных вод подкрепил анализом эпигенетических минералов в песчано-глинистых толщах. Тем самым был подтвержден вывод о миграции растворенных веществ путем диффузии в глубоких горизонтах Русской платформы.

Самодиффузия. В подземных водах наряду с растворенным веществом могут диффундировать и частицы самой воды. Такой вид диффузии называется *самодиффузией*. Процесс самодиффузии происходит в отсутствие градиентов концентрации и макроскопически не проявляется. Я. Б. Френкель, а позднее О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов (1957) вызванное самодиффузией беспорядочное перемещение молекул воды из одного положения равновесия в соседнее именуют *трансляционным движением*. Для того, чтобы частица вышла из состояния равновесия и могла совершить скачок, она должна обладать некоторым запасом энергии — энергии активации, достаточным для преодоления притяжения соседних частиц.

Когда по соседству с молекулой воды в растворе оказывается ион, энергия активации скачка молекулы меняется и трансляционное движение в растворе приобретает особое значение. О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов привлекают самодиффузию для объяснения природы гидрогеохимической зональности в земной коре.

3.2.2. Фильтрационный (диффузионно-конвективный) массоперенос

Виды конвекции. В широком смысле под конвекцией понимают тепло- и массоперенос в движущемся потоке. Если диффузия происходит в покоящейся среде, то необходимым условием конвекции является подвижность самой среды, в которой вещество перемещается массовыми потоками. Конвекция всегда сопровождается расходованием внешней энергии. В зависимости от движущей силы (см. табл. 3.3) различают *естественную* (или *свободную*) и *вынужденную конвекцию*. В случае естественной конвекции перемещение вещества происходит под влиянием градиента температуры и вызванного им различия плотностей среды. При вынужденной конвекции массоперенос обусловлен главным образом внешним побудителем.

Естественная конвекция возникает в гравитационном поле Земли, когда плотность подземных вод неоднородна и уменьшается сверху вниз, при этом различия в плотностях будут следствием различий в температуре или концентрации. Существование тепловой конвекции, согласно П. Ф. Швецову (1950), в зонах тектонических разломов вызывает нисходящее движение тяжелых холодных вод и восходящий поток легких нагретых струй из глубоких горизонтов земной коры. Д. Уайт [White, 1967] использовал эффект тепловой конвекции для объяснения природы тер-

мальных источников. Естественная конвекция должна проявляться там, где минерализация подземных вод уменьшается с глубиной.

Наличие в бассейнах подземных вод водоупорных горизонтов препятствует естественной конвекции. Она возможна только в трещинных системах или в очень хорошо проницаемых однородных пористых средах, но как региональный процесс массопереноса ее рассматривать нельзя [Албул, 1969; Бочевер и др., 1969; Смирнов, 1971].

Вынужденная конвекция происходит под действием внешних сил и сводится к *фильтрации*, движущей силой которой служит напорный градиент. Массоперенос, вызванный фильтрацией, сочетает механическое и диффузионное перемещение вещества. Его обычно называют *конвективной диффузией*, хотя правильнее говорить о *гидравлической* (или *гидрогеодинамической*) *дисперсии*, поскольку процесс рассеяния вещества движущимися водами принципиально отличается от диффузии. Такого рода диффузионно-конвективный массоперенос наблюдается всюду, где имеются, во-первых, градиенты напора, обеспечивающие макроскопические потоки жидкости, и, во-вторых, градиенты концентрации растворенных веществ, благодаря которым возникают молекулярные потоки. Поэтому в бассейнах подземных вод, охваченных полностью или частично фильтрационным движением и содержащих в вертикальном разрезе различные по степени минерализации воды, перенос вещества происходит главным образом по механизму гидравлической дисперсии.

Гидравлическая дисперсия, или конвективная диффузия (J), слагается из конвективного $J_к$ и диффузионного $J_д$ членов. Для фильтрационного потока с концентрацией вещества C и вектором скорости $\vec{V}$ конвективная составляющая выражается величиной $J_к = C\vec{V}$. Полный поток с учетом уравнения (3.1) равен

$$J = J_к + J_д = C\vec{V} - D_к \operatorname{grad} C. \tag{3.3}$$

Скорость фильтрации $\vec{V} = n_0\vec{u}$ зависит от активной пористости n_0 и действительной скорости движения $\vec{u}$.

Если пренебречь бародиффузионным и термодиффузионным потоками и считать, что привноса вещества в раствор или его поглощения из раствора не происходит, то скорость изменения концентрации во времени при одномерной фильтрации в направлении x может быть описана уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = D_к \operatorname{div}\operatorname{grad} C - \operatorname{div}(C\vec{V}) = D_к \frac{d^2C}{dx^2} - V_к \frac{dC}{dx}. \tag{3.4}$$

В обоих уравнениях $D_к$ — кинетический параметр, называемый коэффициентом гидравлической дисперсии (или конвективной диффузии). Величина его определяется направлением движения (продольным или поперечным) и скоростью фильтрации потока. С коэффициентом молекулярной диффузии D_m он связан соотношением

$$D_к = D_m + \lambda v, \tag{3.5}$$

где λ — константа, зависящая от структурных особенностей пористых сред и направления фильтрации потока. В физико-химической гидрогеодинамике различают два коэффициента конвективной диффузии: $D_{к'}$ — вдоль потока и $D_{к''}$ — поперек потока. Тогда в случае фильтрации в направлении X уравнение (3.4) для трехмерной задачи приобретает вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = D_{к'} \frac{d^2C}{dx^2} + D_{к''}\left(\frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2}\right) - V_x \frac{dc}{dx}. \tag{3.6}$$

При фильтрации коэффициент $D_{к'}$ обычно на три порядка больше, ем коэффициент D_m, и в 10—20 раз, чем коэффициент $D_{к''}$. В искусственных пористых средах значения $D_{к'}$ колеблются от $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ до 6,0 см^2/с. Эти пределы целиком зависят от скорости фильтрации. Величины $D_{к'}$ в бассейнах подземных вод, по-видимому, еще больше колеблются.

Вообще же необходимо различать несколько режимов диффузионно-конвективного массопереноса, что нетрудно заметить из зависимости между коэффициентами $D_к$ и D_m. При ничтожной скорости фильтрации, когда $D_к = D_m(V \to 0)$, происходит в основном молекулярно-диффузионный перенос вещества. Если скорость фильтрации имеет заметные значения, т. е. $D_к = D_m + \lambda v$, то эффект молекулярной диффузии соизмерим с механическим перемещением вещества. В случае большой скорости фильтрации ($D_к = \lambda v$ ($D_m \to 0$)) доминирует механический массоперенос. Последнее имеет место в зоне интенсивного водообмена.

Решение уравнений (3.4) и (3.6) для конкретных природных объектов весьма затруднительно. При выводе формул физико-химической гидрогеодинамики прибегают к схематизации, базирующейся на учете только ведущих факторов диффузионно-конвективного массопереноса. Основные допущения при количественной оценке массопереноса в региональных гидрогеохимических построениях таковы: 1) среда бассейнов подземных вод принимается пористой, однородной, изотропной и инертной в химическом отношении; 2) температура и давление в системе не изменяются, а концентрация считается установившейся $\left(\frac{dC}{d\tau} = 0\right)$; 3) фильтрация имеет стационарный характер $\left(\frac{dv}{d\tau} = 0\right)$; 4) коэффициент гидравлической дисперсии постоянен (D = const); 5) вытесняемая и вытесняющая подземная вода смешиваются в любых соотношениях. Решения конкретных задач здесь опускаются.

С. П. Албул (1969) и Н. Н. Веригин (1968) на основе уравнений (3.4) и (3.6) вывели формулы для расчета водных ореолов рассеяния рудных тел, применимые при гидрогеохимических поисках. В. М. Шестаков (1961) использовал их для расчета фильтрации из хранилищ промышленных стоков, Е. Л. Минкин (1972) — при обосновании зон санитарной охраны водозаборов, а В. М. Гольдберг (1976) — для прогноза качества подземных вод на водозаборах. Сейчас уравнение конвективно-диффузионного массопереноса широко применяется для различного рода расчетов фильтрации, тепло- и массопереноса на аналоговых и цифровых электронных вычислительных машинах [Лялько, 1971; Гавич, 1973].

Смешение вод. Итогом конвективной диффузии является смешение вод различного состава и различной минерализации. В зависимости от объема смешивающихся подземных вод, а также влияния некоторых других факторов смешение вод сопровождается активизацией процессов массопереноса, перевода солей в раствор или вывода веществ из раствора. В итоге происходит нарушение динамического равновесия, установившегося между водным раствором, вмещающей породой и растворенными газами.

Как показал А. Н. Огильви (1923), при смешении пресной и минеральной вод получается серия промежуточных по составу вод, подчиняющихся уравнению прямой линии:

$$Y = aX + b, \tag{3.7}$$

где X и Y — содержания двух каких-либо составных частей в данном объеме воды; a и b — постоянные параметры, общие для составных частей данной смеси и всей группы вод, получаемой при смешении.

Чем больше различных геохимических типов вод принимает участие в смеси, тем сложнее математическая зависимость. Когда смешиваются

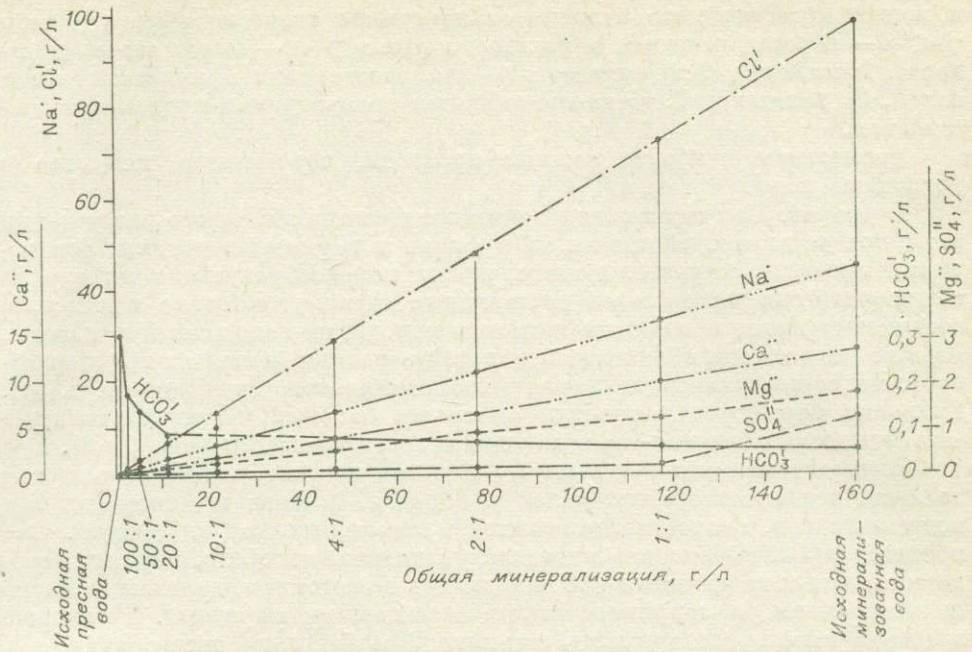


Рис. 3.4. График смешения пресных и минерализованных подземных вод [Балашов, 1961].

минерализованная и дистиллированная вода, промежуточный ряд описывается уравнением вида $Y = aX$, т. е. прямой, проходящей через начало координат. Однако уравнение А. Н. Огильви справедливо лишь в ограниченных пределах. От прямолинейного закона происходит отклонение, например в случае выпадения солей из раствора, что на рис. 3.4 хорошо заметно для HCO_3^- и SO_4^{2-}.

3.2.3. Процессы, переводящие вещество в раствор

Чтобы математически описать процессы, переводящие вещество в раствор и выводящие его из раствора, в уравнении (3.4) должно быть учтено воспроизводство и поглощение растворенных компонентов при взаимодействии подземных вод с вмещающей средой. В наиболее простом случае одномерной фильтрации с установившимся распределением концентрации $\left(\frac{dc}{d\tau} = 0\right)$ и отсутствием гидравлической дисперсии поперек потока ($D_{к''} \to 0$) уравнение (3.3) с учетом воспроизводства и поглощения вещества выглядит так:

$$D_к \frac{d^2C}{dx^2} - V_x \frac{dC}{dx} - \frac{dN}{d\tau} = 0, \tag{3.8}$$

где N — весовая концентрация элемента в породе (на единицу объема пористой среды). Скорость массопереноса между водой и породой в самом общем виде описывается уравнением

$$\frac{dN}{d\tau} = \gamma (C - C_e). \tag{3.9}$$

Здесь γ — константа скорости обмена; C_e — равновесная концентрация элемента (при $C < C_e$ вещество переводится в раствор, при $C > C_e$ оно выводится из него). Когда $C_e = 0$, кинетика процессов воспроизводства

и поглощения вещества зависит от константы скорости обмена γ (при $\gamma < 0$ — перевод вещества в раствор и при $\gamma > 0$ — вывод его из раствора). Уравнение (3.9) справедливо для растворения и кристаллизации солей. За величину C_e тогда принимается концентрация предельного насыщения.

Рассмотрим наиболее важные процессы, переводящие вещество в подземные воды.

Гидролиз. Под гидролизом понимают реакции обменного разложения воды при ее взаимодействии с минералами и горными породами. Эти реакции приводят к разложению сложных породообразующих минералов и превращению их в менее растворимые (преимущественно глинистые) соединения путем замещения катионов породы на водородный ион воды. Именно гидролизом объясняется переход в раствор ионов из труднорастворимых кристаллических пород (алюмосиликатов, силикатов и т. д.). Гидролиз формирует ионно-солевой состав большей части ультрапресных и пресных подземных вод зоны гипергенеза [Шварцев, 1978].

Выщелачивание и растворение. Переход ионов в раствор зависит от наличия воднорастворимых солей в породах, состава и минерализации подземных вод, скорости фильтрации и некоторых других причин. Оба процесса наиболее активно протекают в подвижной среде, поэтому необходимо, чтобы подземные воды находились в состоянии, далеком от насыщения солями, и соприкасались с вмещающими породами. Решающее значение имеет растворимость соединений и кинетика растворения.

В зоне активного водообмена процессы выщелачивания и растворения в случае одномерной задачи для установившегося движения выражаются формулами [Веригин, 1957]:

пленочный тип засоления пород —

$$C = C_m - (C_m - C_0)\, e^{-\frac{kx}{v}}, \tag{3.10}$$

дисперсный тип засоления пород —

$$C = C_m - (C_m - C_0)\frac{1}{ch^2\frac{k\sqrt{\sigma_0 x}}{2V}}, \tag{3.11}$$

где C — концентрация солей в растворе в момент времени τ, г/см³; C_m — концентрация предельного насыщения раствора солями данного состава, г/см³; C_0 — начальная концентрация солей в растворе, г/см³; k — коэффициент растворения, C^{-1}; σ_0 — начальный объем солей, доли единицы; V — скорость фильтрации, см/с; x — координата точки опробования по направлению движения потока, см.

Растворение вызывает полное разрушение кристаллической решетки минералов и переход всех ионов в раствор. Подземными водами полностью «усваиваются» лишь немногие соли, отличающиеся высокой растворимостью (NaCl, KCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$, Na_2CO_3 и др.). При выщелачивании минерал растворяется частично: кристаллическая решетка разрушается, но не все ионы переходят в раствор. По сравнению с растворением выщелачивание представляет собой более общий процесс. Его воздействию подвержены все горные породы.

Стимуляторами процессов выщелачивания и растворения являются кислород, углекислота и серная кислота, содержащиеся в подземных водах. Эти агенты способствуют предварительному разложению труднорастворимых минералов кристаллических пород, которые обычно недоступны простому выщелачиванию.

Кислород, растворенный в подземных водах, вызывает, например, окисление сульфидных минералов, в результате чего подземные воды обо-

гащаются сульфатами металлов и снижают pH за счет появившейся серной кислоты. Окисление пирита протекает в два этапа:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4, \quad (3.12)$$

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + H_2O. \quad (3.13)$$

Ионы алюмосиликатов переходят в раствор при *углекислотном выщелачивании*, интенсивность которого зависит от количества содержащейся в подземных водах агрессивной углекислоты. При этом в подземных водах появляются гидрокарбонаты

$$4NaAlSi_3O_8 + 4CO_2 + 2H_2O = Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 4Na^+ + 4HCO_3^- + 8H_4SiO_4. \quad (3.14)$$

Аналогичным образом происходит углекислотное растворение карбонатных пород:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-. \quad (3.15)$$

Из последней реакции следует, что половина ионов HCO_3^- в подземных водах получается из пород и половина — за счет углекислоты. Подземные воды приобретают гидрокарбонатный кальциевый или магниевый состав.

Различают также *сернокислотное выщелачивание*, которое проявляется там, где есть сульфиды. Образующаяся при окислении сульфидных минералов серная кислота вызывает выщелачивание вмещающих пород с образованием сульфатных кальциевых вод с высоким содержанием металлов (железо, медь, свинец и т. д.), повышенной минерализацией (3 г/л и более) и низким pH.

С точки зрения возможности выщелачивания горных пород наибольший интерес представляют те соединения, которые обладают потенциальной способностью переходить в раствор. В осадочных породах к ним относятся не только растворимые соединения (карбонаты кальция и магния, гипс и ангидрит, рассеянный галит и т. д.), но и растворы, пропитывающие породу, а также обменные катионы, находящиеся в поглощенном состоянии. Все это вместе А. Н. Бунеев (1956) назвал *ионно-солевым комплексом* породы.

А. М. Овчинников (1963) выделяет три стадии выщелачивания ионно-солевого комплекса пород при внедрении пресных инфильтрогенных вод в осадочные толщи морского генезиса:

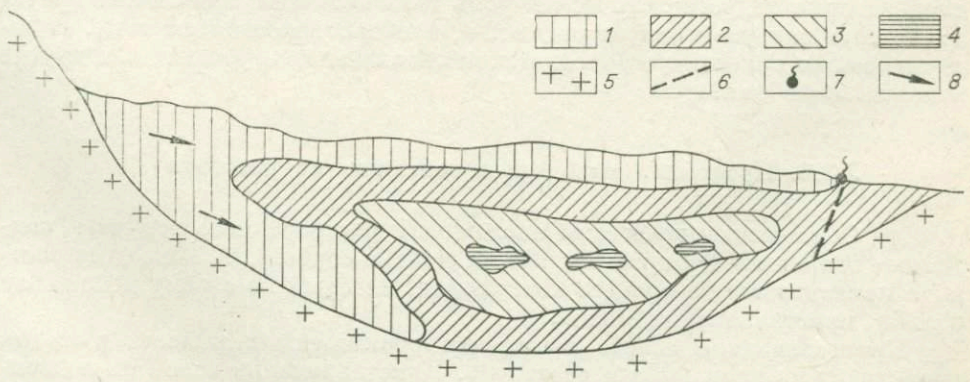


Рис. 3.5. Схема вытеснения инфильтрогенными водами ископаемых вод морского происхождения в седиментационном бассейне.

1 — современные инфильтрогенные воды; *2* — древние инфильтрогенные воды; *3* — древние инфильтрогенные воды с примесью седиментогенных; *4* — запечатанные седиментогенные воды; *5* — кристаллический фундамент; *6* — разлом; *7* — источник; *8* — направление движения современных инфильтрогенных вод.

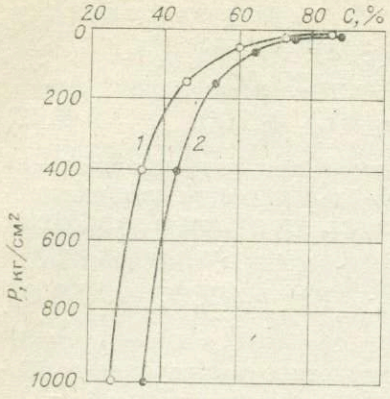


Рис. 3.6. Вынос солей из глин при гравитационном выщелачивании по двум экспериментам [Коротков, Павлов, 1972].

C — количество солей, оставшееся в глинах (относительно исходной минерализации); *P* — прилагаемая нагрузка; *1* — первый эксперимент; *2* — второй.

1) вытеснение растворов, пропитывающих породы; при этом в глинах процесс носит характер молекулярно-диффузионного выщелачивания;

2) смешение инфильтрогенных вод выщелачивания с седиментогенными водами повышенной минерализации, которое с течением времени приводит к полному извлечению хлоридов из ионно-солевого комплекса пород (рис. 3.5);

3) выщелачивание менее растворимых солей (карбонаты кальция и магния, сульфат кальция и др.).

Стадии А. М. Овчинникова, естественно, требуют учета палеогидрогеологического развития. Они в какой-то мере подтверждаются опытными данными. Так, А. Е. Орадовской при искусственной фильтрации пресных вод через засоленные породы вдоль потока установлены три зоны выщелачивания: 1) полного выщелачивания пород; 2) постепенного увеличения засоленности вод и 3) прекращения выщелачивания. Скорость выщелачивания, т. е. интенсивность перемещения указанных зон в глубь пород, зависит от начального объема солей в породе, концентрации раствора, коэффициента растворения и скорости фильтрации.

Своеобразный переход солей в подземные воды наблюдается при обезвоживании глинистых пород под действием геостатического давления. Такой вынос веществ в раствор получил название *гравитационного выщелачивания* [Коротков, Павлов, 1972]. В процессе отжатия поровых растворов минерализация отдельных порций воды неодинакова: более минерализованными являются первые порции, отжимаемые при меньших нагрузках, а менее минерализованными — последние, отжимаемые при больших нагрузках. Тем не менее при увеличении нагрузки общее количество солей в глинах закономерно уменьшается (рис. 3.6) и происходит дегидратация глин.

Гравитационный вынос солей из глинистых водоупоров оказывает заметное влияние на состав пластовых подземных вод. В ходе геологической истории гидрогеологическая роль глин меняется: при снятии гравитационных нагрузок они не отдают, а, наоборот, поглощают воду. В зависимости от палеогидрогеологической обстановки могут влиять и другие осложняющие факторы.

3.2.4. Процессы, выводящие вещество из раствора

Основными процессами поглощения растворенного вещества подземных вод считаются кристаллизация солей и сорбция. К выводу из раствора приводит также процесс коагуляции, который по своему механизму близок кристаллизации солей.

Кристаллизация солей. Выпадение растворенных веществ в осадок происходит из насыщенных растворов. Кристаллизации солей из подземных вод благоприятствует изменение геохимической обстановки, за счет чего ионы солей достигают произведения растворимости. К таким изменениям относятся концентрирование, выделение газов, сдвиг термодинамического, кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного равновесий, смешение вод различного состава. В результате кристаллизации

солей происходит *гидрогенное минералообразование* и коренным образом меняется ионно-солевой состав подземных вод.

Наглядной иллюстрацией гидрогенного минералообразования может служить сгущение природных вод (океанических, морских, озерных и т. д.) при испарении или вымораживании. С увеличением концентрации выпадение солей происходит в следующей последовательности: карбонатные, сульфатные и, наконец, хлоридные (см. гл. 7).

Такое явление свойственно солеродным бассейнам. Его называют *галогенезом*. В подземной гидросфере отсутствуют необходимые предпосылки для столь высокой степени концентрирования. Тем не менее в отдельных случаях и здесь наблюдается садка хлоридных солей (вторичное засоление пород). Чаще же из подземных вод выпадают кремнезем, кальцит, доломит, гипс и разнообразные глинистые минералы.

Растворимость кремнекислоты, как было показано, возрастает с увеличением температуры и давления. Поэтому поднимающиеся из недр земли термальные воды по мере охлаждения становятся пересыщенными, и из них выпадает кремнезем. Так происходит окремнение пород и образование кремнистого туфа (гейзерита). Иногда кремнезем выпадает из холодных кремнистых вод низкой минерализации, которые взаимодействуют с растворенной углекислотой.

Выпадение карбонатов большей частью связано с дегазацией подземных вод, изменением температуры, увеличением степени испарения и гидролиза алюмосиликатов. Недостаток углекислоты приводит к кристаллизации кальцита и других карбонатных солей. Мощные отложения травертинов вокруг углекислых источников — наглядный пример выпадения $CaCO_3$ вследствие удаления из подземных вод CO_2.

Гидрогенное минералообразование нередко происходит путем метасоматического замещения при воздействии ионно-солевого комплекса подземных вод на растворимые минералы пород. Например, когда «содовые» воды омывают гипс, образуется кальцит, а состав вод преобразуется в сульфатный натриевый:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaHCO_3 \rightarrow \underset{\downarrow}{CaCO_3} + Na_2SO_4 + 3H_2O + CO_2\uparrow. \quad (3.16)$$

Аналогичным образом выпадает гипс, если на карбонатную породу воздействуют подземные воды с высоким содержанием серной кислоты:

$$CaCO_3 + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\downarrow}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + CO_2\uparrow. \quad (3.17)$$

Вторичный гипс в трещинах и пустотах горных пород появляется также в результате смешения гидрокарбонатных кальциевых и сульфатных натриевых вод:

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + 2NaHCO_3. \quad (3.18)$$

Процессы смешения инфильтрогенных вод, содержащих карбонат или гидрокарбонат кальция, с ископаемыми водами морского происхождения, в составе которых находится $MgCl_2$ или $MgSO_4$, могут приводить к доломитизации пород (см. гл. 7).

Кристаллизация солей в процессе концентрирования грунтовых вод аридной зоны сопровождается выпадением не только карбонатов и сульфатов, но и хлоридных солей, что приводит к образованию солончаков. Галит часто отлагается на стенках трещин и в порах, если породы содержат концентрированные рассолы. Последнее отмечается в глубоких горизонтах соленосных бассейнов. Особенно активно вторичные минералы выпадают на участках развития геохимических барьеров (см. гл. 5).

Таким образом, ассоциации гидрогенных минералов весьма разнообразны. Гидрогенное минералообразование, вызванное выпадением со-

лей из насыщенных растворов, сопровождается существенным изменением состава подземных вод. Изучение ассоциации гидрогенных минералов позволяет восстановить состав подземных вод прошлых эпох и наметить последовательность геохимического преобразования подземных вод.

Сорбция. Ионы и молекулы растворенных веществ могут удаляться и из ненасыщенных солями подземных вод вследствие поглощения их различного рода сорбентами. За счет сорбции подземные воды теряют калий, литий, рубидий, барий, медь, свинец, цинк, кобальт, уран и другие металлы. Многие редкие элементы не образуют насыщенных растворов, и для них сорбция является важнейшим механизмом перевода из раствора в твердую фазу.

Выделяют *адсорбцию*, когда поглощение веществ из раствора происходит лишь поверхностью сорбента, и *абсорбцию*, когда поглощение осуществляется всей его массой. К хорошим сорбентам относятся глины и органическое вещество, входящее в состав горных пород, почв и илов (гумус, торф и др.), коллоидные формы кремнезема, гидроокислы марганца, железа и алюминия.

Сорбция может быть полярной и неполярной. В случае полярной сорбции отрицательно заряженные сорбенты (глины, органическое вещество) поглощают из подземных вод катионы, а положительно заряженные (гидроокислы алюминия, марганца и железа) — анионы. Полярная сорбция обычно носит обменный характер. Ее разновидностью является ионный обмен, который описан ниже Следует, однако, помнить, что обменное поглощение почти всегда сопровождается необменным, при котором ионы закрепляются на сорбенте. Согласно К. К. Гедройцу (1955), например, в почвах необменного калия и магния всегда больше, чем кальция. Неполярная сорбция заключается в поглощении из раствора молекул вещества. Таково поглощение глинами и почвами газов и водяных паров.

3.2.5. Процессы, сочетающие воспроизводство и поглощение растворенного вещества

Состав подземных вод во многом зависит от процессов, которые переводят одно вещество в раствор и одновременно выводят другое из раствора (ионный обмен, окислительно-восстановительные и биогеохимические реакции, радиоактивный распад).

Ионный обмен заключается в поглощении породами, т. е. адсорбции или абсорбции, из воды одних ионов и замене их другими, находящимися в породе. Реакции ионного обмена обратимы. Их движущей силой является стремление к установлению химического равновесия между взаимодействующими водами и породами.

Начнем с *обменной адсорбции*. Обменные ионы, сосредоточенные на поверхности адсорбента, называются поглощающим комплексом. Чем сильнее измельчена порода, тем у нее больше способность к ионному обмену с подземными водами. Немалую роль играет и минералогический состав пород. Наибольшая обменная способность у монтмориллонита. Напротив, у каолинита она весьма низкая. Ионный обмен подчиняется закону действующих масс и протекает в эквивалентных количествах: с увеличением концентрации ионов в растворе возрастает и ионный обмен [Гедройц, 1955].

Поскольку природные адсорбенты (коллоиды, глины, органическое вещество) имеют преимущественно отрицательный заряд, между подземными водами и вмещающими их породами совершается большей частью катионный обмен. Говорят о «континентальном» и «морском» облике поглощающего комплекса. Первый свойствен породам, образовавшимся на суше, и характеризуется преобладанием поглощенного кальция.

В морских отложениях на первое место выступает поглощенный натрий. Такое деление условно, ибо воздействие подземных вод приводит к существенному перерождению состава поглощающего комплекса: из «континентального» в «морской» и наоборот.

Энергия обменно-адсорбционных реакций зависит от валентности катионов. Очень сильно поглощаются из подземных вод многовалентные катионы, слабее — одновалентные. Среди ионов одинаковой валентности энергия поглощения падает с уменьшением атомного веса и радиуса иона: $K^+ > Na^+ > Li^+$ или $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Направленность катионного обмена между подземными водами и породами зависит от гидрогеохимической обстановки. Наиболее энергично обменно-адсорбционные реакции протекают, если подземные воды внедряются в породы с иным поглощающим комплексом, чем растворенные катионы. В этом случае катионный обмен приобретает направленный характер.

Когда, например, гидрокарбонатные или сульфатные кальциевые воды взаимодействуют с породами, содержащими преимущественно поглощенный натрий, катионный обмен приводит к появлению подземных вод натриевого состава (реакция Гедройца):

$$Ca(HCO_3)_2 + 2Na^+(\text{п. к.}) \rightleftarrows 2NaHCO_3 + Ca^{2+}\ (\text{п. к.}) \qquad (3.19)$$

Такая реакция может иметь место при внедрении инфильтрогенных вод в морские осадки или при выщелачивании засоленных пород.

Если же в породы, поглощающий комплекс которых состоит в основном из кальция, попадают натриевые воды, скажем морского происхождения, катионный обмен приводит к выходу в раствор кальция (реакция Щукарева):

$$2NaCl + Ca^{2+}(\text{п. к.}) \rightleftarrows CaCl_2 + 2Na^+(\text{п. к.}). \qquad (3.20)$$

Правда, в этом случае, как показали экспериментальные исследования (А. Н. Бунеев, Н. В. Тагеева, С. З. Сайдаковский, В. Г. Ткачук и др.), «чистых» хлоридных кальциевых вод не получается, ибо кальций сильнее адсорбируется породами, чем натрий, и труднее переходит в раствор.

Интенсивность обменно-адсорбционных реакций определяется темпом водообмена. Высокие скорости движения подземных вод быстро приводят к химическому равновесию между составом подземных вод и поглощающим комплексом. Тогда влияние ионного обмена на состав подземных вод нейтрализуется другими процессами (главным образом выщелачиванием). Более благоприятна обстановка замедленного водообмена в глинистых отложениях, когда обменный процесс реализуется в одной и той же порции воды. При неустойчивом водном режиме, сопровождаемом изменением минерализации, или в районах, переживших смену палеогеографических обстановок, катионный обмен приводит к образованию широкого разнообразия химических типов подземных вод. Таковы, например, массивы орошения в Прикаспии и на юге Украины.

Обменно-адсорбционные процессы совершаются главным образом в верхних горизонтах осадочных пород. В глубоких горизонтах они проявляются слабее. Причина этого — старение коллоидов и отсутствие источников их обновления.

В глубоких горизонтах более вероятна обменная абсорбция. Такого рода ионный обмен заключается в метасоматическом и изоморфном замещении катионов породы с крупными ионными радиусами на катионы воды меньших радиусов. При высоком давлении, характерном для глубоких горизонтов на стадии катагенеза, обменная абсорбция приводит к доломитизации карбонатных пород, альбитизации плагиоклазов, анальцимизации цеолитов, мусковитизации слюд и т. д.

Окислительно-восстановительные и биогеохимические реакции — важнейшие процессы преобразования состава подземных вод. Они взаимосвязаны, ибо окисление или восстановление почти всегда происходит с участием органического вещества и, наоборот, биогеохимические процессы имеют в своей основе окислительно-восстановительные реакции, многие из которых протекают при активном участии микроорганизмов (см. раздел 2.5 и гл. 5).

При попадании восстановленных подземных вод на дневную поверхность окисление приводит к образованию осадков или выделению газов. Иллюстрацией может быть реакция окисления растворенного железа

$$4Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow \underset{\downarrow}{4Fe(OH)_3} + 8CO_2\uparrow. \qquad (3.21)$$

Восстановительные реакции протекают при недостатке или отсутствии кислорода. Наглядным примером служит процесс десульфатизации, т. е. удаление сульфат-иона из подземных вод:

$$Na_2SO_4 + 2C_{орг} + 2H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2S\uparrow. \qquad (3.22)$$

Для протекания этой реакции необходимо: 1) отсутствие кислорода, 2) наличие органического вещества и 3) участие в процессе десульфурирующих бактерий. Органическое вещество ($C_{орг}$) представляет питательную среду для бактерий. Образование сероводорода за счет биогеохимического восстановителя происходит как на больших глубинах, так и в поверхностных отложениях (торфяники, иловые воды морей и т. д.). В глубоких горизонтах бактерии в качестве поставщиков углерода используют битумы, нефть и рассеянную органику. Наряду с сероводородом при десульфатизации появляется углекислота и гидрокарбонат-ион. Вода приобретает щелочную реакцию. В конечном итоге десульфатизация ведет к появлению гидрокарбонатных натриевых или кальциевых вод.

Некоторыми исследователями допускается образование сероводорода неорганическим путем [Шварцев, 1973]. Восстановление сульфатов идет по реакции (3.22), но только без участия бактерий. Возможность неорганического образования сероводорода в глубоких горизонтах, где подземные воды стерильны в отношении микроорганизмов, исключать нельзя.

Радиоактивный распад относится к числу процессов, вызывающих появление или удаление из подземных вод радиоактивных продуктов. Как известно, самопроизвольным делением обладают элементы, группирующиеся в четыре семейства: актиния, тория, урана и нептуния. Способность к радиоактивному распаду характерна и для некоторых изотопов калия, рубидия, индия и др. В подземных водах всегда отмечаются элементы уранового ряда (уран, радий, радон), закономерности водной миграции которых изучены наиболее полно [Токарев, Щербаков, 1956].

Если уран переходит в подземные воды главным образом путем выщелачивания, то радий, не входящий в кристаллическую решетку минералов, большей частью диффундирует благодаря разности концентраций в породе и растворе. Совершенно по-иному происходит миграция радона. Выделение радона (а также газообразной эманации тория — торона) из пород в окружающую воду или воздух называется *эманированием*. Радон попадает в подземные воды из разрушенных горных пород, ибо наличие капилляров и трещин усиливает эманирующую способность. В зонах тектонических нарушений породы способны выделять весь радон, который образуется из радия.

Высокая концентрация радона часто наблюдается в эманирующих коллекторах (за счет вторичных скоплений радия на стенках водопроводящих трещин), а радия — в подземных рассолах глубоких горизонтов (где накоплению радия способствуют замедленный водообмен и специфический ионно-солевой состав рассолов).

Очень велика роль радиоактивного распада в формировании газового состава подземных вод. Кроме радона и торона газами радиогенного генезиса являются гелий и значительная часть аргона.

Основная масса природного гелия с атомным весом 4 представляет продукт α-излучения при распаде радиоактивных элементов уранового, ториевого и актиниевого рядов. 1 г урана, находящийся в равновесии с радиоактивными элементами, ежегодно продуцирует 12 $см^3$ гелия [Якуцени, 1968]. Гелий в земных недрах не образует самостоятельной газовой фазы, поэтому после высвобождения из породы он переходит в подземную гидросферу или атмосферу. Высокая диффундирующая способность обеспечивает его накопление главным образом в подземных водах зоны весьма замедленного водообмена (глубокие горизонты платформ или межгорных впадин), где концентрация гелия достигает 0,25—0,5% и более общего объема растворенных газов.

Гелий, будучи инертным газом, не вступает в химические реакции. Обладая хорошей диффундирующей способностью, он служит прекрасным индикатором степени водообмена в подземной гидросфере.

Аргон попадает в подземные воды частично из воздуха, а при наличии калийных минералов — в результате захвата радиоактивного изотопа K^{40}. В отличие от гелия он лучше удерживается породами. Высокие концентрации радиогенного аргона (более 50% всей его массы) свойственны главным образом подземным водам, омывающим залежи калийных солей.

Радиоактивный распад обусловливает изотопный состав воды и растворенных в ней веществ. Образующиеся в настоящее время в атмосфере за счет космического излучения радиоактивные изотопы тритий и радиоуглерод с инфильтрационными водами попадают в подземную гидросферу, однако затем они сравнительно быстро подвергаются распаду. Растворенные в подземных водах вещества содержат также радиоизотопы хлор-36, калий-40, рубидий-87.

Существенную роль радиоактивному распаду отводил Г. Н. Каменский (1958). Он указывал, что α-лучи разлагают молекулу воды на водород и кислород, причем водород, соединяясь с углеродом органического вещества, образует углеводороды, а кислород, соединяясь с углеродом,— углекислоту. Этот процесс в масштабе геологического времени может быть причиной повышения минерализации подземных вод глубоких горизонтов. Большое значение радиолизу воды отводит и И. Ф. Вовк (1979).

3.2.6. Процессы добавления или удаления молекул растворителя

По своему механизму эти процессы отличаются от вышеописанных коренным образом. Важнейшими среди них являются гидратация и дегидратация минералов, подземное испарение и вымораживание, мембранные эффекты.

Гидратация и дегидратация минералов. Поглощение или отдача молекул воды минералами в какой-то степени сказывается на увеличении или понижении минерализации подземных вод. Влияние гидратации и дегидратации на формирование состава подземных вод слабо изучено, поэтому ограничимся самыми общими сведениями о них.

Гидратация, т. е. образование минералов с кристаллизационной водой, характерна главным образом для зоны гипергенеза, где ей благоприятствуют пониженные значения давления и температуры. Гидратация происходит также в процессе гидротермального метасоматоза (образование минералов с цеолитной водой). Некоторые кристаллогидраты содержат более 50% воды: мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — 55 и сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — 64,2%.

Дегидратация происходит преимущественно в глубоких горизонтах. Обезвоживанию минералов способствует увеличение температуры. Очень легко выделяется цеолитная вода: дегидратация цеолитов идет постепенно и в большом интервале температур, частично даже без нагревания (в среде с малой упругостью водяных паров). Более тесно связана с минералами кристаллизационная вода, но и она выделяется при нагревании. Так, гипс при температуре 107° теряет одну, а при 170° вторую молекулу воды и превращается в ангидрит.

Дегидратация минералов действует опресняюще на подземные воды. Например, много воды теряет мирабилит, который после дегидратации превращается в тенардит Na_2SO_4. Вообще галогенные минералы подвергаются интенсивному обезвоживанию, если они попадают в среду с более высокими значениями давления и температуры.

Подземное испарение и вымораживание — процессы, вызывающие концентрирование подземных вод вплоть до выпадения растворенного вещества в осадок. В итоге существенно изменяется состав подземных вод.

При соответствующих физико-географических условиях (аридный климат, недостаточное увлажнение и т. д.) подземное испарение может быть ведущим процессом формирования состава подземных вод верхних горизонтов (см. гл. 6).

Существование подземного испарения в глубоких водоносных горизонтах дискуссионно. Гипотезу подземного испарения, с которой связывается формирование рассолов и образование эпигенетических минеральных ассоциаций, поддерживали многие ученые (В. И. Вернадский, В. А. Сулин, М. Е. Альтовский). В наше время к ней относятся отрицательно (И. К. Зайцев, Е. В. Посохов, С. И. Смирнов). Тем не менее полностью отрицать подземное испарение в глубоких горизонтах нельзя. Оно проявляется, скорее всего, локально в некоторых особых условиях.

Такие условия создаются в глубоких горизонтах на контакте жидкой и газовой фаз. Пузырьки газа различного генетического облика и состава (углекислота, углеводороды, сероводород) как раз и являются теми «конденсаторами», внутри которых происходит испарение подземных вод. Образующаяся смесь газов и водяных паров улетучивается в процессе вертикальной диффузии или по тектоническим разломам. Подобный механизм может объяснить только незначительное повышение минерализации подземных вод в проницаемых слоях, залегающих на пути миграции газа. Таковы, по-видимому, некоторые водоносные горизонты Западной Туркмении [Колодий, 1970], где наличие подземного испарения в какой-то мере подтверждается относительно высоким содержанием дейтерия в подземных водах.

Подземное испарение в глубоких горизонтах не имеет регионального значения. Во всяком случае, оно не в состоянии обеспечить значительного концентрирования подземных вод, и поэтому не может считаться ведущим процессом в формировании их состава.

Таблица 3.4

Полное выпадение солей из раствора при понижении температуры [Зубов, 1945]

T, C°	Соль
—1,9	$CaCO_3$
—8,2	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
—23,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
—36,0	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
—55,0	$CaCl_2 \cdot H_2O$

Роль подземного вымораживания аналогична испарению и сопровождается кристаллизацией солей по мере снижения температуры (табл. 3.4). Кроме того, в процессе вымораживания подземных вод попутно с увеличением минерализации происходит сложное взаимодействие остающейся жидкой фазы с породами. В дальнейшем при оттаивании льда состав раствора снова изменяется. Все эти преобразования именуют *криогенной метаморфизацией* состава подземных вод. Ее следствием является изменение их ионно-солевого и газового состава.

В начальной стадии вымораживания удаляются кремнистые соединения, затем карбонаты. Раствор приобретает специфический состав, когда магния становится больше кальция, хотя преобладающим может оставаться катион натрия. На следующих стадиях в осадок переходят доломит и сульфатные соли. В растворе накапливаются главным образом соли с высокой растворимостью — хлориды магния, кальция и натрия. Количество $CaCl_2$ в жидкой фазе растет с понижением температуры.

Мембранные эффекты. При фильтрации минерализованных подземных вод через породы с различной проницаемостью иногда обращается внимание на возможность концентрирования растворенного вещества путем так называемых мембранных — *фильтрационного* и *осмотического* — эффектов.

Геохимическое значение фильтрационного эффекта при метасоматозе первым отметил Д. С. Коржинский (1947). Он и его последователи (Л. Н. Овчинников, А. С. Шур, В. А. Жариков) установили, что при фильтрации раствора через породы с различной проницаемостью растворенное вещество перемещается независимо от растворителя. Тонкодисперсные породы способны пропускать через себя растворитель, а растворенные вещества такой «фильтр» задерживает или пропускает частично. Концентрация профильтровавшегося раствора уменьшается. В остающемся растворе она нарастает пропорционально радиусу и давлению, но снижается при увеличении размера пор и коэффициента диффузии ионов.

Пока нет ясности относительно роли фильтрационного эффекта в формировании состава и минерализации подземных вод. А. А. Карцев (1963) считает, что перемещение подземных вод из более проницаемых пород в менее проницаемые, особенно из песков в глины, вызывает увеличение минерализации воды в песках, в частности за счет фильтрационного эффекта. Иных взглядов, основанных на опытах по выжиманию поровых растворов каолиновых и монтмориллонитовых глин, придерживается П. А. Крюков (1958). Его опыты показали постепенное снижение концентрации поровых растворов по мере увеличения давления (до 5000 атм). Если бы наблюдался фильтрационный эффект, подчеркивает П. А. Крюков, то остающийся в глинах раствор должен был быть более концентрированным, чем выделенный. В некоторых опытах [Engelgardt, Gaida, 1963] отмечается обратная картина: увеличение концентрации фильтрата при очень высоких давлениях, что может служить косвенным подтверждением фильтрационного эффекта.

Осмос проявляется, когда в соприкосновение приходят два раствора разной концентрации, которые разделены полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей прохождению частиц растворенного вещества. Растворитель перемещается в направлении выравнивания концентрации. Осмотическое давление в глинах при больших градиентах концентраций может обеспечивать скорости осмотической проницаемости, во много раз превышающие скорости гравитационной фильтрации.

Рассматривая осадочную толщу как пачку коллоидных мембран, П. Н. Палей (1948) высказал чисто умозрительную гипотезу осмотического сгущения подземных вод. Молекула H_2O поглощается мембраной с той стороны, где упругость ее пара выше, и остается со стороны, на которой упругость ниже. Так как в осадочной толще упругость паров воды сверху вниз возрастает, то П. Н. Палей приходит к выводу о наличии осмотического переноса воды из нижних горизонтов в верхние, в результате чего происходит сгущение подземных вод и образование в глубоких горизонтах рассолов.

С позиций физико-химической гидрогеодинамики более правдоподобной представляется концепция обратного осмоса, развиваемая в различных модификациях некоторыми зарубежными учеными (Л. Де Ситтер, Д. Бре-

дехофт, Д. Уайт, Р. Ван-Эвердинген). В основе подобных взглядов на формирование минерализации и состава подземных вод лежат экспериментальные наблюдения. Если через тонкую полупроницаемую мембрану (скажем, глинистую) пропускать раствор какой-либо соли, то при достаточной величине давления молекулы воды через нее будут проходить, а молекулы растворенного вещества частично или полностью задержатся в оставшемся растворе. В бассейнах подземных вод движущей силой обратного осмоса считается разность гидростатических или геостатических давлений у почвы и кровли полупроницаемых мембран, ограничивающих сверху водоносный горизонт.

Лабораторный эффект обратного осмоса Д. Бредехофт и др. [Bredehoeft e. a., 1963] распространили на природную водонапорную систему. Авторы этой модели, в которой движущей силой служит гидростатический напор (рис. 3.7), принимают прямой механизм концентрирования: анионы фильтрующегося раствора отталкиваются отрицательно заряженными порами глинистой мембраны и, в свою очередь, удерживают катионы. Путем «отсеивания» солей концентрация пластовых вод в погруженных частях бассейна возрастает в несколько раз даже при отсутствии других поставщиков растворенных веществ. Р. Ван-Эвердинген [Everdingen van, 1968] обратным осмосом, вызванным гидростатическим напором, объясняет появление залежей углеводородов и аномально высокие пластовые давления в седиментационном бассейне Западной Канады.

Упомянем еще гипотезу «селективной мембраны» Д. Уайта [White, 1967]. В ней за первоначальную движущую силу в седиментационном бассейне принимается геостатическое давление, но после достижения минимального уплотнения глинистого водоупора, перекрывающего водоносный горизонт, мембранно-осмотический процесс продолжается за счет гидростатического давления. Через мембрану, по Д. Уайту, идет избирательная миграция растворенных веществ. Вместе с молекулой воды высокую подвижность имеют Na^+, HCO_3^-, CO_2, NH_3, H_2S и H_2BO_3. Менее подвижны Cl^- и Ca^{2+}. Потеря энергично уходящего через мембрану Na^+ уравновешивается диссоциированным ионом H^+, который движется в противоположном направлении и вызывает в карбонатных породах дополнительный переход в раствор иона Ca^{2+} за счет растворения карбонатов.

Путем избирательного просеивания на стороне мембраны с высоким давлением происходит увеличение концентрации, понижается отношение

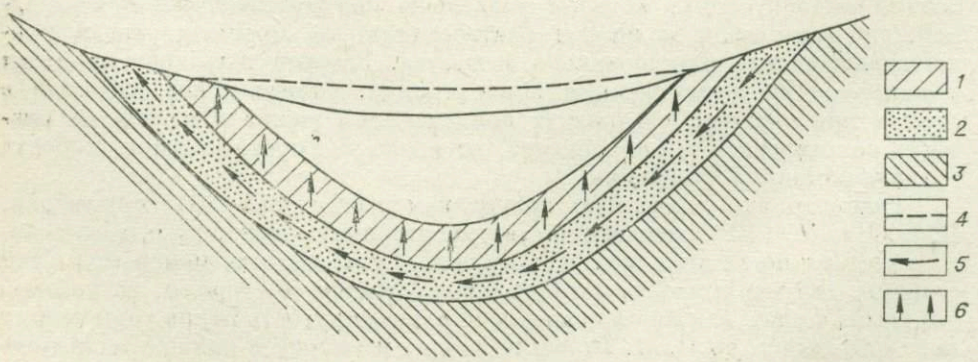


Рис. 3.7. Схема возможного концентрирования подземных вод по механизму обратного осмоса в седиментационном бассейне [Bredehoeft e. a., 1963].

1 — полупроницаемая глинистая мембрана; *2* — водоносная толща; *3* — непроницаемые породы (кристаллический фундамент); *4* — пьезометрический уровень водоносной толщи; *5* — направление движения подземных вод; *6* — направление движения воды через мембрану.

Na^+/Ca^{2+} (появляются рассолы хлоридного кальциевого состава), и pH становится менее 7.

Концепция обратного осмоса наиболее вероятна в случае рассеянной разгрузки напорных вод через глинистые водоупоры. Однако для протекания этого процесса необходимо очень большое избыточное давление пластовых вод, проникающих через глинистые толщи.

Как фильтрационный, так и осмотический эффекты, очевидно, применимы только к частным случаям формирования минерализации и состава подземных вод. Вопрос о региональном значении обоих процессов в концентрировании вещества подземных вод нуждается в подтверждении натурными наблюдениями.

3.3. ЦИКЛЫ И ПРИРОДНЫЕ ОБСТАНОВКИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Описанные выше факторы и процессы формирования состава подземных вод проявляются в определенных сочетаниях и последовательности в зависимости прежде всего от генетического типа и генетического цикла (круговорота) подземных вод. Вопрос о круговороте воды в земной коре подробно рассмотрен в книге «Основы гидрогеологии.Общая гидрогеология» и в суммированном виде показан там на рис. 4.5. Поэтому здесь остановимся только на проблеме выделения природных обстановок формирования подземных вод применительно к конкретному генетическому их циклу. Таким путем ведущие факторы и процессы могут быть увязаны с пространственно-временным положением формирования подземных вод.

Как известно, Г. Н. Каменский (1947) выделил три генетических цикла подземных вод:

1. Инфильтрационный, или континентальный, связанный с инфильтрацией атмосферных вод и комплексом геохимических процессов, идущих в верхней зоне земной коры.

2. Морской, или осадочный, связанный с захоронением морских вод в процессе осадкообразования и с дальнейшей их метаморфизацией.

3. Метаморфический и магматический, связанные с формированием глубинных вод. В силу того, что до настоящего времени различить магматические и метаморфические воды практически невозможно, имеет смысл объединить рассматриваемые два цикла в один — метаморфогенно-магматический.

Конкретные проявления того или иного цикла не всегда можно выделить в чистом виде, т. е. циклы взаимодействуют между собой, что приводит к смешению различных генетических вод. Примером такого взаимодействия циклов может служить вытеснение седиментогенных вод инфильтрогенными, смешение возрожденных вод с ювенильными, седиментогенными, инфильтрогенными и т. д.

Среди выделенных генетических циклов Г. Н. Каменский более подробно охарактеризовал инфильтрационный, выделив в зависимости от направления генетических процессов три генетических типа вод: 1) грунтовые воды выщелачивания, формирующиеся в условиях достаточно интенсивного развития процессов инфильтрации атмосферных осадков; 2) грунтовые воды континентального засоления, формирующиеся в засушливых степных и пустынных равнинах под влиянием интенсивного испарения и процессов взаимодействия с засоленными почвами; 3) артезианские воды выщелачивания, подразделяющиеся на два подтипа: а) пластовые воды артезианских бассейнов платформенных депрессий и б) пластово-трещинные, трещинно-жильные и трещинные воды горно-складчатых областей.

Каждый из выделенных типов вод, как подчеркивал Г. Н. Каменский, отличается своеобразием химического состава, определяемого составом горных пород, характером геохимических процессов и, добавим, влиянием строго определенного сочетания природных факторов и процессов.

Таким образом, Г. Н. Каменский на примере инфильтрационного цикла показал, что каждый тип вод формируется под влиянием комплекса факторов и процессов, действующих в рамках строго определенного пространства и времени, контролируемых не только характером геологической обстановки, но и длительностью воздействия на воду того или иного фактора и процесса. Так, Г. Н. Каменский показал, что состав подземных вод определяется далеко не только типом горных пород, а целым комплексом геохимических процессов и факторов, проявляющихся в определенной природной обстановке. Поэтому проблема формирования подземных вод не может быть решена без учета влияния последней.

В природе все взаимосвязано и зависит от сочетания и последовательности, в которых проявляются причины (факторы) и действуют следствия (процессы). Поэтому цельное представление о формировании состава подземных вод можно получить тогда, когда факторы и процессы рассматриваются применительно к конкретным природным обстановкам, т. е. если учитываются физико-географические, геолого-структурные и термодинамические условия.

Оценивая выделенные Г. Н. Каменским генетические циклы подземных вод с позиций последних достижений гидрогеологии, следует подчеркнуть, что представления о первых двух из них — инфильтрационном и морском — существенно не изменились. Речь может идти только о названии второго цикла, который с современных позиций лучше называть седиментационным, так как захоронение и метаморфизация вод связаны непосредственно с образованием и последующим преобразованием осадка.

Что касается метаморфогенно-магматического цикла внутриземных вод, то взгляды на его природу существенно изменились. По современным воззрениям (см. «Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология»), даже в районах активного вулканизма резко преобладают воды инфильтрационного, а не ювенильного генезиса. Вместе с тем формирование состава таких вод невозможно себе представить без прямого или косвенного участия вулканических процессов и тесного взаимодействия их с вмещающими породами (гидротермальные процессы). Если вулканизм понимать в широком смысле, включающем все явления, которые обусловлены деятельностью магмы как на глубине, так и на поверхности Земли, а гидротермальные явления — как комплекс процессов, связанных с деятельностью всех глубинных горячих вод независимо от их генезиса, то рассматриваемый цикл воды лучше назвать *вулканогенно-гидротермальным*. При таком понимании вулканогенно-гидротермальный цикл включает деятельность ювенильных, возрожденных (метаморфогенных и вулканогенных), горячих, инфильтрогенных и седиментогенных вод, смешанных в той или иной степени (см. гл. 8).

Переходя к вопросу о выделении типов вод, отметим, что на подземную гидросферу воздействуют два разнонаправленных начала: 1) поверхностное, интегрирующее воздействие экзогенных факторов и процессов, и 2) глубинное, складывающееся из эндогенных факторов и процессов. Эти два начала в зависимости от сочетания факторов и процессов как раз и определяют обстановки существования подземных вод [Пиннекер, 1979].

Опираясь на классификацию подземных вод, принятую в книге «Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология», Е. В. Пиннекер развил идею Г. Н. Каменского о генетических типах подземных вод, охватив практически все их разновидности. Он предлагает различать обстановки формирования состава, по которым подземные воды делятся на следующие типы:

1) грунтовые воды — формирование состава этих вод зависит исключительно от поверхностного начала, т. е. физико-географических условий; 2) напорные воды артезианских бассейнов (бассейнов пластовых вод) — формирование состава определяется геолого-структурными условиями, преимущественно наличием резервуаров пластовых вод; 3) напорные воды гидрогеологических массивов (массивов трещинных вод) — здесь также влияют главным образом геолого-структурные условия, а именно наличие емкостей подземных вод трещинного или жильного типа; 4) подземные воды криолитосферы (территории развития многолетнемерзлых пород) — формирование определяется термодинамическими особенностями территории; 5) подземные воды районов современного вулканизма — также формируются под влиянием главным образом термодинамических факторов; 6) глубинные воды — как показывает название, формирование их состава происходит под воздействием глубинного начала (внутренних напряжений, геостатического давления, выноса вещества из мантии и т. д.); 7) подземные воды под морями и океанами — в их формировании решающую роль играет специфика субмаринных условий.

Формирование состава каждого из перечисленных типов вод может быть детализировано по ведущим факторам и процессам, как это, в частности, сделал для грунтовых вод Г. Н. Каменский. С развиваемых позиций становится очевидным, что природные обстановки формирования подземных вод необходимо увязывать с генетическим циклом или круговоротом последних. Да и сами понятия «цикл» и «обстановка» будут более широкими, чем предлагают Г. Н. Каменский или Е. В. Пиннекер.

Все рассмотренные взаимосвязи между генетическими циклами, природными обстановками и основными типами вод представлены в табл. 3.5, в которой в обобщенном виде прослеживается связь типов вод, с одной стороны, с характером их движения в земной коре и соответственно условиями питания, а с другой — с совокупностью тех природных процессов и факторов, которые контролируют формирование состава вод. Так, формирование грунтовых вод теснейшим образом связано с физико-географическими и биологическими факторами, контролирующими развитие гипергенных процессов в целом и соответственно совершенно своеобразных подземных вод. Те же инфильтрационные воды, но имеющие более глубокое залегание и связанные поэтому с процессами эпигенеза, термометаморфизма и гидротермальной деятельности, характеризуются резко отличным составом от вод зоны гипергенеза.

Формирование вод седиментационного цикла определяется главным образом литолого-минералогическим составом водовмещающих пород, характером исходных морских вод и степенью их метаморфизма. Поэтому воды, скажем, лагунных фаций резко отличны от вод морских фаций, а метаморфизованные воды древних бассейнов от слабометаморфизованных вод молодых бассейнов и т. д.

При сопоставлении максимальной минерализации пластовых вод седиментационного цикла с литолого-фациальными особенностями пород установлена зависимость, выведенная из статистической обработки огромного фактического материала по артезианским бассейнам [Зайцев, 1968; Смирнов, 1971]. В бассейнах, сложенных пресноводными фациями, минерализация подземных вод не превышает 10—35 г/л. Когда в разрезе встречаются карбонатные породы, она достигает стадии слабых рассолов (100—120 г/л), а при наличии гипсов и ангидритов возрастает до 200—250 г/л. Маломощные пласты каменной соли повышают ее до 320 г/л. Наиболее концентрированные рассолы (320—600 г/л и выше) обнаружены только в артезианских бассейнах с мощными толщами каменных или калийных солей. Отклонения от указанной закономерности, связанные с нахождением рассолов в пресноводных фациях (а за пределами артезианских бассейнов — в метаморфических и магматических породах), чаще

Таблица 3.5

Генетические циклы, природные обстановки и типы подземных вод

Генетический цикл	Тип кругооборота	Природная обстановка	Гидродинамический режим	Характер водообмена	Тип подземных вод	Преобладающий ионно-солевой состав	Общая минерализация, г/л
Инфильтрационный	Гидрологический	Зона гипергенеза в районах гумидного климата	Инфильтрационный	Весьма интенсивный и интенсивный	Грунтовые воды * выщелачивания:		
					платформенных образований	HCO_3—Ca—Mg	<1,0
					складчатых сооружений	HCO_3—Ca—Mg	<0,5
		Зона гипергенеза в районах аридного климата		Замедленный и затрудненный	Грунтовые воды * континентального засоления разной степени солености	SO_4—Cl—Na	1—10
						Cl—SO_4—Na	>10
		Зона гипергенеза в районах развития многолетней мерзлоты		От интенсивного до затрудненного	Подземные воды вымораживания:		
					надмерзлотные	HCO_3—Ca—Mg	<1,0
					межмерзлотные	Cl—Na	редко до 30
					подмерзлотные	Разнообразный	до 100
					таликов	HCO_3—Ca—Na	до 100
		Зона гипергенеза и низкотемпературного эпигенеза		Замедленный	Артезианские воды платформенных образований:		
					песчано-глинистых	HCO_3—Ca—Na	<1,0
					карбонатных	HCO_3—Ca—Mg	<2,0
					сульфатных	SO_4—Ca	<5,0
					соленосных	Cl—Na	100—300

		Зона среднетемпературного эпигенеза, термометаморфизма и гидротермальной деятельности		Активный по зонам разломов и тектонических нарушений	Напорные воды горно-складчатых сооружений: азотные термы углекислые » метановые »	 HCO_3—Na HCO_3—Ca—Na HCO_3—Cl—Na	 0,2—1,0 1,0—9,0 1,0—5,0
Седиментационный	Геологический (седиментационный) цикл	Зона седиментации, диагенеза и катагенеза	Элизионный	Затрудненный	Артезианские воды бассейнов нормальной и пониженной солености: слабой степени метаморфизации сильной степени метаморфизации	 Cl—Na Cl—Na—Ca	 10—35 35—80
		Зона галогенеза, диагенеза и катагенеза		Весьма затрудненный	Артезианские воды бассейнов соленосных фаций: слабометаморфизованные высокометаморфизованные	 Cl—Na—Ca Cl—Ca	 300—400 >400
Вулканогенно-гидротермальный	Геологический (метаморфогенно-магматический цикл)	Зона регионального метаморфизма, гидротермальных и магматических процессов	Глубинный	Активный по зонам разломов и жерлам вулканов	Глубинные воды (вулканогенные и метаморфогенные, смешанные с инфильтрогенными): сероводородно-углекислые азотно-углекислые углекисло-водородные азотно-углекислые и др.	 Cl—SO_4—Na Cl—SO_4—Na HCO_3—Cl—Na Cl—SO_4—Na	 5,0—40 1,0—10 1,0—20 0,5—10

* Включая воды зоны аэрации.

всего обязаны подтоку или перетоку их из толщ с повышенной соленостью. Поэтому в табл. 3.5 пластовые воды седиментационного цикла разделены на два типа.

Подземные воды вулканогенно-гидротермального цикла, широко развитые в районах активного вулканизма, формируют свой состав прежде всего в зависимости от их генетического типа, термодинамической обстановки, наличия летучих веществ, включая, вероятно, ювенильные, и характера водовмещающих пород. Все это определяет исключительно высокую пестроту их химического и газового состава, pH и общей минерализации. Подробно формирование каждого типа подземных вод рассмотрено соответственно в 6, 7 и 8 главах настоящего тома.

ЛИТЕРАТУРА

Албул С. П. Рудопоисковая гидрогеохимия. М., 1969. 344 с.

Балашов Л. С. Роль смешения подземных вод в формировании их химического состава.— В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. Т. 36. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 95—108.

Бочевер Ф. М., Гармонов И. В., Лебедев А. В., Шестаков В. М. Основы гидрогеологических расчетов. Изд. 2-е. М.: Недра, 1969. 367 с.

Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 226 с.

Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 397 с.

Веригин Н. Н. Некоторые вопросы химической гидродинамики, представляющие интерес для мелиорации и гидротехники.— Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1963, № 10, с. 1369—1382.

Веригин Н. Н. О кинетике растворения солей при фильтрации воды в грунтах.— В кн.: Растворение и выщелачивание горных пород. М.: Госстройиздат, 1957, с. 84—113.

Веригин Н. Н. О геохимических методах поисков полезных ископаемых.— Изв. вузов. Геол. и разв., 1968, № 12, с. 59—70.

Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.

Вовк И. Ф. Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979. 232 с.

Гавич И. К. Теория и практика аналогового моделирования в гидрогеологии. Автореф. докт. дис. М., 1973. 50 с.

Гавриленко Е. С., Дергольц В. Ф. Глубинная гидросфера Земли. Киев: Наукова думка, 1971. 272 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия.М.: Мир, 1968. 368 с. (Пер. с англ.).

Гедройц К. К. Избр. соч. Т. I. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 559 с.

Гольдберг В. М. Гидрогеологические прогнозы качества подземных вод на водозаборах. М.: Недра, 1976. 152 с.

Гуревич М. С. Парагенезис подземных вод и природных газов.— В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. Т. 16. М.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 35—47.

Дергольц В. Ф. Основной планетарный первоисточник природных вод Земли.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1962, № 11, с. 18—31.

Зайцев И. К. Анализ основных гипотез формирования соленых и рассольных вод в свете новейших данных.— Сов. геология, 1968, № 1, с. 57—67.

Зубов Н. Н. Льды Арктики. М.: Главсевморпуть, 1945. 360 с.

Каменский Г. Н. Поиски и разведка подземных вод. Л.: Госгеолтехиздат, 1947. 313 с.

Каменский Г. Н. Вопросы формирования подземных вод.— В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. Т. 16. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 7—26.

Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. Изд. 1-е. М.: Гостоптехиздат, 1963. 353 с. Изд. 2-е, переработ. и доп. 280 с. М.: Недра, 1972.

Кедров Б. М. О соотношении форм движения материи в природе.— Вопр. философии, 1959, № 4, с. 44—56.

Колодий В. В. Принципы и результаты палеогидрогеологических исследований в сопоставлении с современными гидродинамическими условиями (на примере Западно-Туркменской впадины).— В кн.: Методика палеогидрологических исследований. Ашхабад, 1970, с. 142—151.

Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с.

Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1947, № 2, с. 35—48.

Коржинский Д. С. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1962, № 1, с. 10—25.
Коротков А. И., Павлов А. Н. Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 183 с.
Крюков П. А. Об изучении растворов, извлеченных методом отпрессовывания из осадочных пород.— В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем.— Т. 16. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 115—126.
Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 239 с.
Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
Леггет Р. Ф. Человек как геологический агент.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1969, вып. 1, с. 56—64.
Львович М. И. Мировые водные ресурсы, их будущее. М.: Мысль, 1974. 448 с.
Лялько В. И. Тепло- и массоперенос в подземных водах юго-запада Русской платформы и сопредельных регионов. Автореф. докт. дис. Киев, 1971. 69 с.
Минкин Е. Л. Исследования и прогнозные расчеты для охраны подземных вод. М.: Недра, 1972. 109 с.
Овчинников А. М. Минеральные воды. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.
Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
Огильви А. Н. К вопросу о методике изучения минеральных источников.— В кн.: Труды Бальнеологического института на Кавказских минеральных водах. Т. 2. Пятигорск, 1923, с. 250—270.
Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов.— В кн.: Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 48—49.
Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд. 3-е, переработ. и доп. М.: Недра, 1968. 331 с.
Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966. 332 с.
Пиннекер Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии. М.: Наука, 1977. 196 с.
Пиннекер Е. В. Основные закономерности формирования состава подземных вод.— В кн.: Проблемы теоретической и региональной гидрогеологии. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 10—15.
Питьева К. Е. Гидрогеохимия. М.: Изд-во МГУ, 1978. 325 с.
Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 334 с.
Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975. 208 с.
Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1957, № 3, с. 257—262.
Сауков А. А. Геохимия. Изд. 3-е. М.: Наука, 1966. 487 с.
Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. Изд. 2-е. М.: Недра, 1969. 687 с.
Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1971. 216 с.
Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 263 с.
Фролов Н. М. Гидрогеотермия. М.: Недра, 1968. 316 с.
Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 216 с.
Чухров Ф. В. О возможном влиянии вадозных вод на минерализацию некоторых гидротермальных месторождений.— Геол. рудн. месторожд., 1964, № 1, с. 3—14.
Шварцев С. Л. Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа (в связи с формированием последних).— Геол. и геофизика, 1973, № 6, с. 23—30.
Шварцев С. Л. Гидрогеохимия гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
Швецов П. Ф. О значении тепловой формы движения в циркуляции и питании подземных вод горных стран по системам тектонических трещин.— Докл. АН СССР, 1950, т. 73, № 3, с. 565—568.
Шестаков В. М. Основы гидрогеологических расчетов при фильтрации из водохранилищ промышленных стоков. М.: Изд. ВОДГЕО, 1961. 100 с.
Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
Якуцени В. П. Геология гелия. Л.: Недра, 1968. 232 с.
Bredehoeft J. D., Blyth C. R., White W. A., Maxey G. B. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations.— Bul. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1963, v. 47, N 2, p. 257—269.
Chebotarev I. I. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1955, v. 8, N 1—4, p. 22—48, 137—170, 198—212.
Engelhardt W. van, Gaida K. H. Concentration changes of pore solutions during the compaction of clay sediments.— Sediment. Petrol., 1963, v. 33, N 4, p. 919—930.
Everdingen R. O. van. Studies of formation waters in Western Canada: geochemistry and hydrodynamics.— Canad. Earth Sci., 1968, v. 5, p. 523—543.
White D. E. Some principles of geyser activity, mainly from Steamboat Springs, Nevada.— Amer. J. Sci., 1967, v. 265, N 8, p. 641—684.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Решение проблемы формирования состава подземных вод не заканчивается выявлением факторов, процессов и обстановок, так как формирование — это сложный процесс, протекающий в течение всего времени нахождения воды в земной коре. Поэтому важно проследить развитие этих процессов во времени. Ведь само по себе растворение или гидролиз как химические процессы могут и не развиваться в течение всего времени взаимодействия воды с горными породами, а только на каком-то промежуточном или начальном этапе такого взаимодействия. То же относится и к выщелачиванию, катионному обмену, окислению и т. д.

Следовательно, возникает задача изучения характера взаимодействия воды с горными породами, газами и органическим веществом на всем этапе ее формирования. А это требует знания механизма взаимодействия воды с конкретным типом горной породы, выявления ведущего процесса ее разрушения, установления степени равновесия системы вода — порода, факторов, контролирующих характер геохимической обстановки, направленности эволюции такой системы, движущих сил в ее развитии и т. д.

К сожалению, поставленные здесь проблемы изучены крайне слабо. До сих пор основное внимание исследователи обычно уделяют выявлению ведущего фактора или процесса формирования того или иного типа подземных вод и установлению генезиса последней, а не развитию процесса во времени в сложной природной системе. Поэтому затронутые здесь вопросы будут, скорее, поставлены, нежели решены. Мы преследуем цель вскрыть те возможности, которые открываются для решения проблемы формирования состава подземных вод путем изучения эволюции их взаимодействия с горными породами, органическим веществом и в меньшей степени газами.

4.1. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ПОРОДООБРАЗУЮЩИМИ МИНЕРАЛАМИ

По характеру взаимодействия с водой наиболее широко распространенные в земной коре породообразующие минералы можно разделить на две большие группы: 1) минералы, которые растворяются в воде конгруэнтно (карбонаты, сульфаты, хлориды, некоторые силикаты), и 2) минералы, которые растворяются в воде инконгруэнтно (главным образом алюмосиликаты и силикаты). Рассмотрим подробнее характер растворения минералов каждой группы.

Взаимодействие минералов первой группы с водой носит характер простого растворения, и поэтому максимальное количество химических элементов в растворе определяется составом и степенью их растворимости. Галит и гипс (ангидрит), являющиеся наиболее распространенными среди соответственно хлоридных и сульфатных минералов, относятся к разряду легкорастворимых. Следовательно, при достаточном количестве в горных породах этих и других сульфатов и хлоридов подземные воды быстро достигают предела своего насыщения и, если нет условий для вывода этих элементов из раствора, химическое взаимодействие воды с ними практически прекращается. Оно может возобновиться снова только при изменении характера геохимической среды, температуры, давления, гидродинамических условий и т. д. При этом ранее растворенные соли могут выпадать из раствора.

Полное насыщение относительно сульфатных и хлоридных солей в водах инфильтрогенного генезиса и седиментогенных водах нормальной

солености достигается, однако, сравнительно редко. Это обусловлено тем, что, во-первых, пластовые отложения солей в зоне действия этих вод встречаются довольно редко, во-вторых, инфильтрогенные воды характеризуются часто активным водообменом, и поэтому время контакта их с солями непродолжительно, и, в-третьих, происходит разбавление вод в результате их смешения с более пресными.

Иное дело, когда речь идет о водах высокой степени континентального засоления или морских рассолах, сконцентрированных до стадии садки галита. В последнем случае уже с момента захоронения воды оказываются насыщенными сульфатами и хлоридами и поэтому не способны их растворять без изменения каких-либо параметров среды. Если натрий и хлор, как элементы весьма подвижные, выводятся из раствора редко и в небольших количествах, то этого нельзя сказать о кальции и сульфат-ионе. Кальций, концентрирующийся в растворе при растворении гипса или ангидрита, может в отдельных случаях осаждаться в виде вторичных карбонатов, а сульфат-ион — восстанавливаться до сероводорода или продуктов его диссоциации. И в том и в другом случае происходит нарушение равновесия воды с солями и соответственно их растворение или осаждение. Естественно, что, кроме того, всегда необходимо учитывать возможность разбавления рассолов более пресными водами, изменения термодинамической обстановки, дополнительного испарения или вымораживания воды и других процессов взаимодействия с горными породами, газами и органическим веществом, которые рассмотрены ниже.

Более сложным представляется характер растворения карбонатных минералов, которое на примере кальцита применительно к чистой воде может быть представлено в виде уравнения

$$CaCO_3 + H_2O = Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-, \qquad (4.1)$$

т. е. в этом случае образуется гидроксильная группа OH^- и pH раствора возрастает. При наличии CO_2 большая часть образующегося гидроксильного иона нейтрализуется по реакции

$$OH^- + CO_2 = HCO_3^-. \qquad (4.2)$$

Поэтому применительно к природным условиям реакцию растворения кальцита точнее писать в виде

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + (2 - x)\,HCO_3^- + xOH^-, \qquad (4.3)$$

а не (3.15).

Соотношение между количествами образующихся HCO_3^- и OH^- контролируется реакцией (4.2), константа которой

$$K = [HCO_3^-]/P_{CO_2} \cdot [OH^-] \qquad (4.4)$$

при 25°C равна $10^{6,18}$ и уменьшается с повышением температуры: при 100°C она равна $10^{3,85}$, при 200°C — $10^{2,16}$, при 300°C — $10°C^{1,31}$ т. д. Поэтому при низких температурах и тех парциальных давлениях CO_2, которые обычно наблюдаются в водах (10^2—10^3 Па), содержания HCO_3^- на несколько математических порядков превосходят концентрацию OH^-. В щелочных условиях (pH > 8,0), кроме того, происходит диссоциация HCO_3^- по реакции

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+, \qquad (4.5)$$

что также способствует нейтрализации образующейся щелочности. Поэтому в подземных водах карбонатных пород pH редко превышает 9,0.

Следовательно, растворимость карбонатов зависит от парциального давления CO_2, величины pH, а также, как и всех других минералов, от

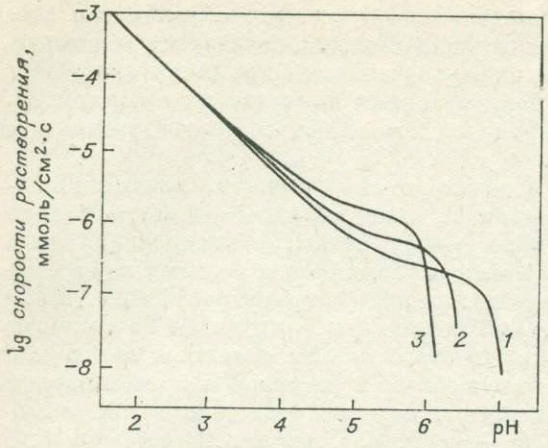


Рис. 4.1. Зависимость скорости растворения кальцита от величины pH и P_{CO_2} при 25°C [Plummer e. a., 1977, схематизировано]. $P_{CO_2} = 0{,}03 \cdot 10^5$ Па (1), $0{,}3 \cdot 10^5$ (2), $0{,}97 \cdot 10^5$ Па (3).

температуры и ионной силы раствора. Важно и то, что при этом непосредственно в реакции участвуют молекулы CO_2 и H_2O, которые меняют свое фазовое состояние и химическую форму. Наконец, растворение карбонатов сопровождается изменением соотношения продуктов диссоциации угольной кислоты и величины pH раствора.

Отмеченные особенности взаимодействия воды с карбонатами, высокие скорости растворения последних в природных условиях (рис. 4.1), широкое распространение их в земной коре и наличие других поставщиков в воду тех же, что и карбонаты, соединений (алюмосиликаты, органическое вещество) определяют, с одной стороны, быстрое насыщение подземных вод карбонатами, а с другой — и быстрое нарушение этого равновесия при изменении температуры, парциального давления CO_2, pH, смешении вод и т. д. Практически в земной коре постоянно происходит либо растворение, либо осаждение карбонатов. Все это необходимо учитывать при анализе условий формирования конкретного типа вод.

Конгруэнтное растворение характерно и для некоторых силикатов (кварц, оливин и др.). Растворение кварца происходит по реакции

$$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4, \qquad (4.6)$$

т. е. сопровождается образованием кремниевой кислоты, низкая степень диссоциации которой не приводит, однако, к ощутимому понижению pH раствора. Растворимость кварца при 25°C составляет 6,5 мг/л (в пересчете на SiO_2), но резко возрастает при повышении температуры и pH раствора свыше 8,0. Растворимость свежеосажденного в лабораторных условиях геля кремнезема при комнатной температуре составляет 115 мг/л [Краускопф, 1963].

Несмотря на весьма низкую растворимость кварца, подземные воды часто оказываются неравновесными с этим минералом. Это обусловливается тремя обстоятельствами: во-первых, растворение кварца в обычных условиях происходит крайне медленно, и поэтому вода, даже длительное время находившаяся на контакте с этим минералом, оказывается ненасыщенной; во-вторых, из раствора при его насыщении в условиях низких температур выпадает не кварц, а аморфная гель кремнезема, растворимость которой значительно выше, и, в-третьих, источником подавляющего количества кремнезема подземных вод выступает не кварц, а другие силикаты и алюмосиликаты, и его поведение в водах контролируется не кварцем, а глинистыми минералами. И только в гидротермальных условиях влияние кварца на поведение SiO_2 в растворе оказывается значительным.

Характер конгруэнтного растворения других силикатов можно рассмотреть на примере реакции взаимодействия форстерита с водой

$$Mg_2SiO_4 + 4CO_2 + 4H_2O = 2Mg^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4. \qquad (4.7)$$

Нетрудно видеть, что уравнение (4.7) в некотором роде аналогично уравнению (4.3), т. е. растворение силикатов аналогично растворению карбонатов. В том и другом случае требуется химическое участие в реакции

молекул H_2O и CO_2, происходит увеличение pH раствора [1], скорость реакции контролируется температурой и P_{CO_2}. Однако имеются и отличия, связанные прежде всего с участием в реакции кремнезема, который образует, как мы уже видели, труднорастворимые соединения. Поэтому при растворении силикатов (кроме кварца) всегда происходит образование какой-либо вторичной твердой фазы, а раствор оказывается ненасыщенным исходным минералом, но пересыщенным теми или иными вторичными минеральными новообразованиями. Поэтому растворение силикатов только на начальных стадиях взаимодействия с водой носит конгруэнтный характер, который постепенно, по мере насыщения раствора химическими компонентами, переходит в инконгруэнтный. В этом — важное отличие растворения силикатов от других рассмотренных выше минеральных форм.

Следовательно, растворение сложных силикатов в отличие от кварца, карбонатов, сульфатов, хлоридов, нитратов характеризуется рядом особенностей, связанных с тем, что образующиеся продукты могут накапливаться в растворе в количествах, которые ниже предела растворимости исходного минерала. Растворенные соединения, вступая в химическое взаимодействие между собой или с продуктами диссоциации воды и углекислоты, формируют новые твердые фазы, образование которых приводит, с одной стороны, к уменьшению концентрации раствора и, следовательно, способствует дальнейшему растворению исходного минерала, но с другой — к возникновению защитного слоя — «рубашки», которая затрудняет взаимодействие воды с исходным минералом и способствует уменьшению скорости его растворения [2]. Отмеченная специфика взаимодействия воды с силикатами особенно ярко проявляется и при растворении алюмосиликатов.

Механизм растворения алюмосиликатов изучается давно. Чаще всего он обсуждается в работах специалистов, занимающихся физико-химическими проблемами выветривания горных пород. Особое место занимают работы Б. Б. Полынова (1956), И. И. Гинзбурга, Р. С. Яшиной (1962), У. Д. Келлера (1963), К. В. Корренса (1964), Ж. Милло (1968), Ж. Педро (1971), Р. Д. Пиккеринга (1964), Л. А. Матвеевой (1974, 1977), Ф. К. Лоугхнена [Loughnen, 1969] и др.

Несмотря на обилие экспериментальных и теоретических разработок, вопрос о механизме взаимодействия воды с алюмосиликатами вызывает споры среди исследователей. Такое положение в первую очередь обусловлено тем, что характер рассматриваемого взаимодействия разнообразен. Так, Л. А. Матвеева (1977), обобщившая данные экспериментальных исследований, приходит к выводу о существовании по крайней мере четырех типов взаимодействия воды с минералами: 1) адсорбционного; 2) ионно-дипольного; 3) обменно-гидролитического и 4) обменного. Применительно к алюмосиликатам решающая роль, по заключению Л. А. Матвеевой, принадлежит двум последним типам.

Не вдаваясь в детали механизмов вхождения молекул воды в решетку алюмосиликатов и их кристаллохимического разрушения, отметим, что инконгруэнтное растворение алюмосиликатов при всей его сложности обязано главным образом явлениям гидролиза, реакция которого, по У. Д. Келлеру, может быть записана в виде уравнения

$$MSiAlO_n + H_2O \rightleftarrows M^+ + OH^- + [Si(OH)_{0-4}]_n + [Al^0(OH)_6]_n^{3-} \text{ или } Al(OH_3) + \\ + (M, H)Al^0SiAl^tO_n, \quad (4.8)$$

---

[1] В результате реакции (4.7), так же как и реакции (4.3), образуется некоторое количество ионов OH^-.

[2] Необходимо поэтому наряду с термодинамикой учитывать кинетику процессов.

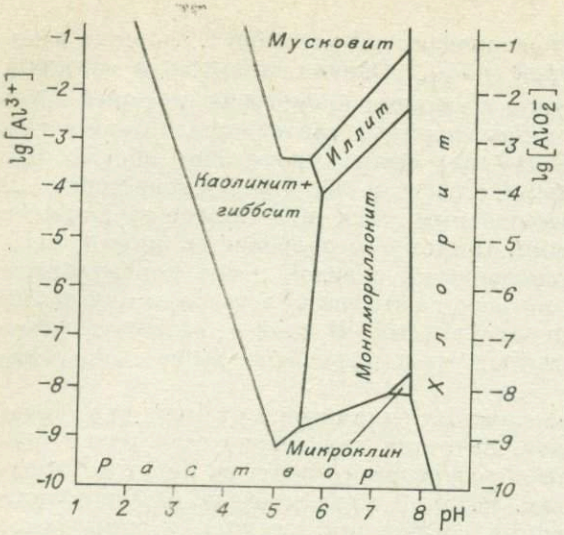


Рис. 4.2. Соотношения растворенных соединений алюминия с гиббситом, каолинитом, иллитом и монтмориллонитом при различных значениях pH.

где n относится к неопределенным атомным отношениям, o и t — соответственно к октаэдрическим и тетраэдрическим координациям; M обозначает металлические катионы; последний член реакции (M, H) $Al^{o}SiAl^{t}O_{n}$ включает по крайней мере три возможных вещества: глинистый минерал, цеолит и силикатные обломки.

Гидролиз, как известно, состоит из взаимного химического разложения твердого вещества и воды. К сожалению, в геологии сложилась такая ситуация, когда, рассматривая гидролиз алюмосиликатов, исследователи часто забывают о сопровождающем это явление химическом разложении молекул воды. В этой связи уместно напомнить мнение У. Д. Келлера, который писал, что «большая часть воды была диссоциирована на ионы H и OH с того времени, когда началось химическое выветривание. Ионы OH вместе с металлическими катионами попадали в океан и вызывали увеличение его щелочности. Ионы H связывались с алюмосиликатными анионами с образованием глинистых минералов, которые характеризуются химически как труднорастворимые и слабодиссоциированные (слабые) кислоты» [Келлер, 1963, с. 100].

Образование в процессе гидролиза труднорастворимых глин объясняется тем, что алюминий с кремнием формируют соединения, практически нерастворимые в большинстве типов природных вод. В самом деле, известно, что алюминий является элементом-гидролизатом, слабомигрирующим в подземных водах вследствие образования труднорастворимой гидроокиси. При наличии в воде наряду с алюминием кремния раствор оказывается метастабильным и со временем в нем образуются глинистые минералы. Особенно энергично эти реакции протекают при pH 5,3—7,0 [Окамото и др., 1963; Броневой, Михайлов, 1971].

Соотношение основных форм миграции алюминия в растворе, равновесном с наиболее широко распространенными глинами, в зависимости от pH показано на рис. 4.2. Нетрудно видеть, что в слабокислых средах активность алюминия выше, чем в нейтральных и слабощелочных, но все равно и здесь она остается весьма низкой, так как контролируется растворимостью гиббсита и каолинита.

Приведенные данные показывают, что даже незначительные содержания алюминия и кремния приводят к насыщению низкотемпературных вод глинистыми минералами, а высокотемпературных — цеолитами и другими соединениями. Поэтому при растворении алюмосиликатов всегда образуется тот или иной вторичный продукт с одновременным переходом подвижных катионов и части кремнезема в раствор.

Таким образом, взаимодействие алюмосиликатов с водой приводит к образованию вторичных продуктов, растворимость которых ниже исходных. Это крайне важное обстоятельство определяет постоянную ненасыщенность воды относительно исходных минералов, которые поэтому могут растворяться в течение всего времени их взаимодействия с подземными водами.

Но не только образование глин или при повышенных температурах цеолитов контролирует растворение алюмосиликатов. Другим важным процессом, сопровождающим гидролиз, является нейтрализация образующейся при этом щелочности. В самом деле, как показывают типичные реакции гидролиза алюмосиликатов (3.14) и

$$2Ca[Al_2Si_2O_8] + 6H_2O = [Al_4Si_4O_{10}](OH)_8 + 2Ca^{2+} + 4OH^-, \quad (4.9)$$

$$7Na[AlSi_3O_8] + 26H_2O = 3Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 10H_4SiO_4 + 6Na^+ + 6OH^-, \quad (4.10)$$

$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2OH_2O = 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2K^+ + 6H_4SiO_4 + 2OH^-, \quad (4.11)$$

заряд подвижных катионов в растворе уравновешивается гидроксильной группой OH^-, получающейся в процессе гидролиза. При наличии в воде CO_2 большая часть образующейся щелочности нейтрализуется по реакции (4.2). Тем самым происходит формирование иона HCO_3^- и при отсутствии других анионов — гидрокарбонатного типа вод в алюмосиликатных породах.

Следовательно, вторая (после образования вторичных продуктов) особенность системы вода — алюмосиликаты состоит в том, что часть продуктов гидролиза участвует в реакции нейтрализации, которая способствует поддержанию неравновесного состояния системы вода — первичные алюмосиликаты. Реакция нейтрализации, в свою очередь, протекает только при участии органических, угольной и реже других минеральных кислот. Поэтому гидролиз алюмосиликатов необходимо рассматривать в тесной связи с образованием в подземных водах кислотных продуктов. Источником последних часто выступает органическое вещество, а в более глубоких зонах земной коры процессы метаморфизма и магматизма. Все это ставит проблему увязки интенсивности реакции гидролиза с масштабами образования кислот.

Наконец, нельзя не учитывать и явление выноса ионов из зоны протекания реакции гидролиза, которое также приводит к нарушению равновесия воды с горными породами. В верхней части земной коры интенсивный водообмен приводит к быстрому выносу продуктов растворения, который уменьшается с глубиной и является минимальным, вероятно, в случае развития седиментогенных вод в нижних частях артезианских бассейнов. Все это сказывается на характере развития, масштабах проявления и кинетике реакций гидролиза в разных частях земной коры.

Следовательно, чтобы правильно понимать эволюцию состава подземных вод в алюмосиликатных породах, недостаточно знать растворимость их минералов и степень насыщенности воды соответствующими элементами, хотя это, как и в случае карбонатных, сульфатных и галогенных образований, имеет важное значение. Гораздо важнее, однако, установить масштабы растворения алюмосиликатов, характер формирующихся вторичных продуктов, направленность и скорость эволюции системы вода — порода, дальнейшую историю продуктов реакции гидролиза и т. д. Сложность проблемы заключается в том, что в разных термодинамических и геохимических условиях земной коры состав вторичных продуктов гидролиза различен (достаточно напомнить о разнообразии продуктов выветривания, гидротермального метасоматоза, диагенеза, катагенеза, гальмиролиза), что приводит к разнообразию в одних и тех же горных породах состава подземных вод.

Состав продуктов гидролиза алюмосиликатов контролируется составом водного раствора, характером геохимической среды и насыщенностью вод относительно тех или иных соединений. Поэтому выявление роли алюмосиликатов в формировании химического состава подземных вод требует

анализа степени насыщения воды не только к первичным их разностям, но и к разнообразным продуктам гидролиза. Все это выдвигает проблему равновесия и эволюции состава воды в алюмосиликатах в число важнейших. К рассмотрению ее мы и перейдем.

4.2. РАВНОВЕСИЕ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Взаимодействие воды с горными породами в реальных природных средах протекает в условиях термодинамического неравновесия и относится к категории необратимых процессов. В то же время в результате такого взаимодействия постоянно образуются новые соединения: окислы, гидроокислы, глины, карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты, фосфаты, сложные алюмосиликаты и т. д. Следовательно, в результате реакций взаимодействия воды с породой возникает тот или иной вторичный продукт, равновесный с раствором, но неравновесный относительно исходной твердой фазы. Поэтому взаимодействие воды с исходной горной породой продолжается и может приводить к образованию новой вторичной фазы, т. е. в системе устанавливается новое равновесие. При инконгруэнтном растворении система обычно проходит через ряд таких равновесий, прежде чем придет в состояние покоя.

Такой сложный характер взаимодействия воды с горными породами, по Д. С. Коржинскому (1957), может быть описан принципом локального равновесия, согласно которому необратимый в целом процесс может быть разбит на ряд элементарных пространственно-временных этапов, в каждом из которых выполняются условия термодинамического равновесия. Принцип локального равновесия предполагает, что только на отдельных участках в отдельные периоды развития процесса устанавливается равновесное состояние в системе вода — порода.

Несколько с иных позиций трактуют равновесие в рассматриваемой системе американские исследователи, которые выдвинули принцип парциального (partial) или частичного равновесия [Barton e. a. 1963; Helgeson, 1968, 1969]. В основе этого принципа лежит устанавливаемое экспериментально последовательное выпадение из раствора вторичных твердых фаз и связанное с этим последовательное равновесие воды с осаждающимися минералами в условиях в целом неравновесной системы.

Как будет показано ниже, принцип частичного равновесия лучше отвечает природным условиям и с физико-химических позиций открывает дополнительные возможности изучения необратимых процессов на основе фундаментальных принципов термодинамики [Кашик, Карпов, 1978]. В то же время сам термин «частичное равновесие» не выдерживает критики так как равновесие может быть полным или неполным, но не может быть частичным. Фактически речь идет о таком состоянии системы, когда вода находится в неравновесном состоянии относительно одних твердых и газообразных соединений, но полностью в равновесном относительно других. К такому состоянию системы не подходит и термин «динамическое равновесие», который широко применял В. И. Вернадский (1960) и который получил дальнейшее развитие в работе В. С. Самариной (1977), так как «динамическое равновесие» предполагает временное неустойчивое равновесие всех компонентов воды с газами, органическим веществом и породой, которое является подвижным и непрерывно изменяется. Лучше всего реальную картину отражает термин «равновесно-неравновесное состояние» [Шварцев, 1975а, 1978], который и будет использоваться в дальнейшем.

Переходя к непосредственному рассмотрению проблемы равновесия воды с горными породами, отметим, что разнообразие водовмещающих пород и подземных вод делает решение поставленной задачи крайне слож-

ным. Поэтому в данной работе ограничимся наиболее важными аспектами проблемы, позволяющими лучше понять механизм формирования подземных вод.

Среди горных пород в верхней части земной коры наиболее широко распространены карбонаты и алюмосиликаты, поэтому рассмотрим равновесие подземных вод с этими породами в первую очередь. Начнем с кальцита, который доминирует среди природных карбонатов.

Для выяснения степени изменения насыщенности подземных вод относительно кальцита по мере изменения степени их солености и щелочности воспользуемся индексом неравновесности (disequilibrium index [Paces, 1972]):

$$A = \lg(K/Q), \qquad (4.12)$$

где K — константа реакции; Q — квотант реакции. По мере насыщения вод относительно какого-либо соединения индекс неравновесности уменьшается, стремясь к нулю, при пересыщении вод его значения становятся отрицательными; нулевая величина характеризует равновесное состояние.

В случае кальцита равновесие воды с минералом контролируется реакцией (4.3), константа которой при 25°С равна $10^{-5,7}$, тогда как квотант реакции применительно к водам зоны гипергенеза [Шварцев, 1978] изменяется от $10^{-5,1}$ до $10^{-10,1}$, а индекс неравновесности — соответственно от —0,6 до +4,4 (рис. 4.3 и 4.4). Наибольшие значения последнего характерны для вод влажной саванны и заболоченных ландшафтов умеренной зоны, т. е. эти воды отличаются наименьшей степенью насыщения относительно кальцита. Отрицательные значения индекса неравновесности, свидетельствующие о некоторой пересыщенности растворов карбонатом кальция, установлены в водах лесостепных и степных ландшафтов. Воды южнотаежных и горно-степных ландшафтов близки к насыщению кальцитом, но в целом равновесия не достигают.

Важно обратить внимание на четкую обратно пропорциональную зависимость, имеющую место между индексом неравновесности и

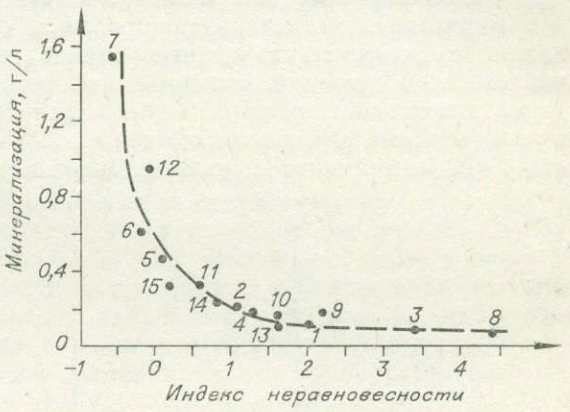


Рис. 4.3. Зависимость значений индекса неравновесности от общей минерализации подземных вод различных ландшафтов.

1 — тундра; *2* — северная тайга; *3* — болота умеренной зоны; *4* — смешанные леса; *5* — южная тайга; *6* — лесостепь; *7* — степи умеренного пояса; *8* — влажная саванна; *9* — тропические и экваториальные леса; *10* — субтропические леса; *11* — сухая саванна; *12* — степи тропического пояса; *13* — высокогорная зона; *14* — среднегорные леса; *15* — горные степи.

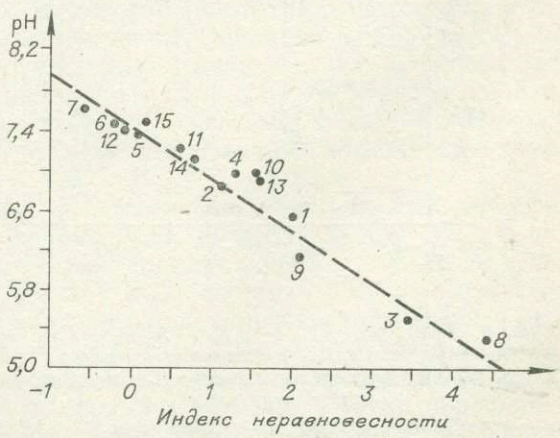


Рис. 4.4. Зависимость значений индекса неравновесности от pH подземных вод различных ландшафтов. Усл. обозн. см. на рис. 4.3.

общей минерализацией воды (см. рис. 4.3): по мере увеличения солености раствора степень его насыщения относительно кальцита возрастает и при минерализации 0,6 г/л становится равной нулю, т. е. достигается равновесие. Аналогичная зависимость рассматриваемого индекса устанавливается и с величиной pH (см. рис. 4.4): по мере увеличения щелочности раствора индекс неравновесности уменьшается и при pH $>$ 7,4 становится равным нулю, т. е. достигается равновесие воды с кальцитом.

Таким образом, подземные воды, имеющие минерализацию $>$0,6 г/л и одновременно pH $>$ 7,4 как правило, насыщены карбонатом кальция, который в этих условиях не только не растворяется, но, наоборот, высаживается из раствора. Такие насыщенные карбонатами воды широко развиты в зоне гипергенеза и несравненно шире в более глубоких частях земной коры — артезианских бассейнах и гидрогеологических массивах. Поэтому насыщенность вод относительно кальцита необходимо рассматривать в качестве не исключения, а правила, которое должно учитываться при решении проблемы формирования химического состава подземных вод.

Переходя к рассмотрению проблемы равновесия воды с алюмосиликатами, подчеркнем, что в данном случае мы имеем дело с многокомпонентной сложной системой, насыщенность которой отдельными элементами с термодинамических позиций изучена далеко недостаточно. Общий подход к решению этой проблемы изложен в работе Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968), а применительно к водам зоны гипергенеза развит С. Л. Шварцевым (1978). Поэтому на методологических положениях этой проблемы мы не останавливаемся. Частично они изложены также в работах И. Х. Феса и др. [Feth e.a., 1964], И. Тарди [Tardy, 1969], Т. Пачеса [Paces, 1972] и др.

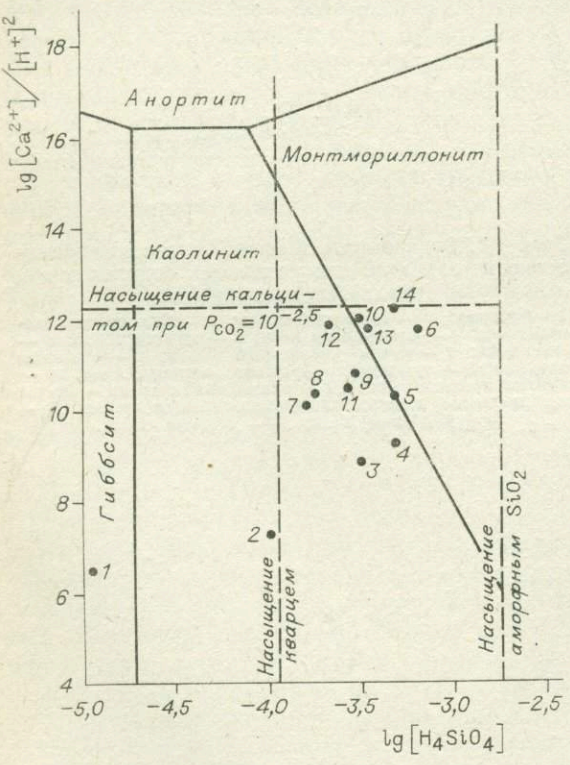


Рис. 4.5. Система HCl — H_2O — Al_2O_3 — CaO — —CO_2—SiO_2 при 25°C с нанесением данных по среднему составу подземных вод различных ландшафтных зон.

1 — атмосферные осадки; *2* — болота лесной зоны; *3* — тропические леса; *4* — саванна; *5* — субтропические леса; *6* — тропические степи; *7* — мерзлотно-таежные ландшафты; *8* — высокогорье; *9* — горные леса; *10* — горные степи; *11* — смешанные леса; *12* — южная тайга; *13* — лесостепи; *14* — степи умеренного климата.

Характер равновесия подземных вод различных частей зоны гипергенеза с алюмосиликатами показан на рис. 4.5, из которого видно, что все без исключения точки состава вод располагаются в поле устойчивости глинистых минералов, а не эндогенных и метаморфических алюмосиликатов, т. е. воды насыщены относительно первых, но не насыщены относительно вторых. При этом неравновесность системы тем больше, чем ниже минерализация подземных вод и чем более кислыми они являются. Наибольшая неравновесность характерна для кислых болотных вод, наименьшая — для слабощелочных вод лесостепных и степных ландшафтов. Однако даже в последнем случае

степень неравновесности остается крайне высокой и далекой от насыщения.

Изложенное показывает, что система первичные алюмосиликаты — подземные воды зоны гипергенеза во всех ландшафтных зонах является неравновесной, и это определяет непрерывность разрушения водой вмещающих коренных пород с образованием продуктов выветривания, устойчивых в соответствующих геохимических условиях и, что крайне важно, равновесных с подземными водами. Следовательно, равновесие воды с горными породами носит двоякий характер: система вода — порода неравновесна с эндогенными (и метаморфическими) алюмосиликатами, но равновесна с продуктами инконгруэнтного их растворения.

Последнее обстоятельство и определяет состав образующихся продуктов при выветривании горных пород. Другими словами, *при выветривании образуются только те соединения, которые равновесны с водой и которые поэтому являются устойчивыми к агрессивному действию подземных вод.*

Не противоречит ли вывод о равновесности воды с продуктами выветривания ее мобильности и непрерывной промываемости в зоне гипергенеза? Ведь вторичные минералы равновесны только с тем раствором, в котором они образовались, при смене же воды это равновесие должно нарушаться. Как в таком случае понимать равновесие воды с вторичными продуктами?

Чтобы разобраться в этом кажущемся противоречии, необходимо учитывать несколько моментов. Во-первых, образующиеся глинистые минералы связывают в своей структуре большое количество межслоевой воды, которая защищает их кристаллическую решетку от разрушающего воздействия агрессивных гравитационных вод. Во-вторых, благодаря своей исключительной тонкозернистости и наличию связанных вод глинистые минералы обладают крайне низкой степенью проницаемости, что также затрудняет их взаимодействие с гравитационными водами. В-третьих, глинистые минералы являются исключительно труднорастворимыми, и поэтому для их разрушения требуется длительный отрезок времени и большое количество растворов. В-четвертых, поле устойчивости глинистых минералов крайне широкое (см. рис. 4.5), поэтому даже при значительном изменении активности ионов ведущих элементов в растворе не всегда будут разрушаться глинистые минералы.

Таким образом, среди всех вторичных минералов глины занимают совершенно исключительное положение: их структура, состав и строение таковы, что препятствуют разрушающему воздействию той среды, в которой они возникли. Крайне низкая растворимость глинистых минералов, измеряемая первыми микрограммами на литр в нейтральных средах, и устойчивый характер геохимической обстановки приводят к тому, что уже в самые первые моменты соприкосновения подземных вод с почвенными горизонтами устанавливается равновесие воды с соответствующими глинами. Поэтому сделанный выше вывод о равновесии воды с продуктами выветривания не противоречит фактам интенсивного водообмена в зоне гипергенеза.

Естественно, что этот вывод не исключает возможностей разрушения глин водой в отдельные периоды года, выщелачивания из них отдельных химических элементов или протекания процессов ионного обмена, сорбции и т. д. Мы целиком согласны с Н. А. Огильви (1974), который отмечает, что «с химической точки зрения, глинистые минералы следует рассматривать как соли алюмокремниевых кислот. В водной среде они диссоциируют на крупные кристаллические анионы (коллоидные мицеллы) и на катионы» (с. 87). Такая диссоциация и катионный обмен приводят к обогащению раствора химическими элементами, но степень этого обогащения в обычных условиях остается крайне низкой и может существенно

измениться только в случае резкого изменения геохимической обстановки, когда глинистые минералы теряют свою устойчивость. Поэтому в пределах алюмосиликатных пород основными источниками химических элементов в водах являются не продукты их разрушения, а первичные минералы.

В чем причина того, что не достигается равновесие воды с эндогенными алюмосиликатами? Принято считать, что она кроется в интенсивном механическом удалении продуктов гидролиза из зоны гипергенеза в результате непрерывного ее промывания. Наиболее полно эта точка зрения сформулирована, пожалуй, У. Д. Келлером (1963), который указывает, что «гидролиз осуществляется не насыщением породы неподвижной водой, а, скорее, многократным обновлением вод, которые выщелачивают растворимые продукты реакции гидролиза, проходя через породы. Следовательно, геологические факты подтверждают химический принцип, который подразумевается общей реакцией гидролиза, а именно: для того чтобы реакция шла вправо (продолжение выветривания), нужно, чтобы растворимые продукты гидролиза удалялись из активной системы» (с. 101).

Среди процессов, которые приводят к удалению продуктов гидролиза, У. Д. Келлер называет следующие: 1) повторяющееся выщелачивание пресными дождевыми и снеговыми водами; 2) введение H-ионов, которые а) связываются с OH-ионами и удаляются в виде воды, б) вытесняют путем замещения металлические катионы из соединений этих металлов; 3) осаждение ионов в виде относительно нерастворимых соединений; 4) удаление ионов путем комплексообразования; 5) абсорбция и ассимиляция продуктов живыми растениями и животными; 6) абсорбция продуктов коллоидными веществами.

Не отрицая в принципе важности всех перечисленных процессов, мы полагаем, что здесь забыт главный из них, а именно: химическое взаимодействие гидроксильной группы OH с углекислым газом. Остановимся поэтому на этом вопросе несколько подробнее.

Выше уже было показано, что в результате реакции (4.2) в природных условиях происходит почти полная нейтрализация щелочности раствора углекислым газом. Подтвердим это фактическими данными.

В отсутствие каких-либо кислот гидролиз алюмосиликатов приводит к переводу в раствор подвижных катионов и образованию строго эквивалентного количества OH-ионов, нейтрализующих положительный заряд катионов в растворе. Поэтому, зная содержание катионов в растворе, фор-

Средний химический состав подземных вод в пределах не

Район исследований	Водовмещающие породы	pH изм.	pH* рассч.	Ca^{2+}
Гвинея	Нефелиновые сиениты	5,3	10,4	0,5
»	Гранито-гнейсы	5,5	10,6	0,7
Берег Слоновой кости	Граниты	5,5	9,9	1,0
Юг Франции	»	5,9	10,2	0,8
Вогезы (Франция)	»	6,1	10,5	5,8
Корсика	»	6,7	10,7	8,1
Северный Вьетнам	Граниты и метаморфические сланцы	6,7	11,2	29,4
Енисейский кряж	Гранито-гнейсы	6,8	11	20,1
Горы Сьерра Невада	Граниты	6,9	10,9	9,3
Южные штаты США	Гранито-гнейсы	7,2	11	16,2
Сенегал	Граниты	7,3	11,5	30,4
Кураминский хребет	Гранодиориты	7,4	11,1	35,4

* При условии, что CO_2 отсутствует.

** Сумма $Na^+ + K^+$.

мирующемся в пределах алюмосиликатных пород, можно рассчитать теоретическое значение pH воды, участвующей в процессах выветривания, и сопоставить его с фактически наблюдаемыми. Такой сравнительный анализ (табл. 4.1) показывает, что фактически наблюдаемые значения pH вод зоны гипергенеза меньше расчетных на 4—5 единиц, т. е. практически вся образующаяся при выветривании щелочность нейтрализуется параллельно формирующимися кислотными продуктами и прежде всего углекислым газом. Тем самым обеспечивается непрерывная нейтрализация одного из продуктов реакции гидролиза и формирование подземных вод гидрокарбонатного типа.

Доказательством того, что нейтрализация подавляющей части щелочности осуществляется углекислым газом, а не органическими кислотами, служит факт наличия в водах гидрокарбонат-иона в количествах, практически эквивалентных содержанию катионов, выщелачиваемых из пород. Если бы нейтрализация осуществлялась органическими кислотами, то мы должны были бы иметь анионную часть этих кислот, уравновешивающую часть катионов. Последнее имеет место, например, в болотных водах, в которых наблюдается некоторый избыток катионов над суммой неорганических анионов. В других случаях такой избыток не улавливается, но следует иметь в виду, что специальных исследований в этом направлении не проводилось и поэтому здесь также возможны исключения.

Следовательно, не вынос подземными водами продуктов реакции гидролиза из зоны выветривания, хотя это тоже имеет в ряде случаев важнейшее значение, а нейтрализация щелочности углекислым газом — вот главная причина того, почему не происходит насыщения воды относительно первичных алюмосиликатов.

Другой причиной, из-за которой не устанавливается равновесие воды с эндогенными алюмосиликатами, является то обстоятельство, что образующиеся в процессе гидролиза глинистые минералы обладают меньшей растворимостью, чем исходные горные породы. Это приводит к постоянному и непрерывному развитию процесса в неравновесной системе. Наконец, как было показано С. Л. Шварцевым (1978), карбонаты также выступают важнейшим барьером на пути установления равновесия воды с эндогенными алюмосиликатами.

Выявление ведущей причины, контролирующей неравновесность системы вода — первичные алюмосиликаты, позволяет иначе подходить к проблеме неравновесности ее в более глубоких частях земной коры. Ста-

Таблица 4.1

которых магматических и метаморфических пород, мг/л

Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	$Fe_{общ}$	SiO_2	Al	Сумма
0,47		7,9**	19,4	5,5	0,7	0,070	4,0	0,29	38,6
0,15	14,6**		33,5	4,2	0,0	0,030	—	—	53,2
0,1	0,5	0,8	6,1	3,0	0,5	0,032	9,4	0,007	21,4
0,3	2,4	0,5	6,5	3,0	1,2	0,072	8,2	0,023	23,0
2,4	3,3	1,2	15,9	3,4	10,9	0,200	11,5	0,122	54,7
4,0	16,5	1,4	40,3	22	8,6	0,166	13,2	0,058	115
6,2	9,4**		110	7,3	4,8	0,620	17,4	0,860	186
5,3	8,9	1,6	96,3	6,8	2,5	0,350	10,3	0,130	147
1,6	4,9	1,5	50	0,54	1,8	0,046	20,8	0,026	90,4
2,6	8,3	1,9	69,5	5	6	0,425	22,1	0,060	134
18	36,9	4,2	274	7	4	0,118	58	0,087	433
5,4	6	1,4	129	5,1	12,5	—	12,4	—	207

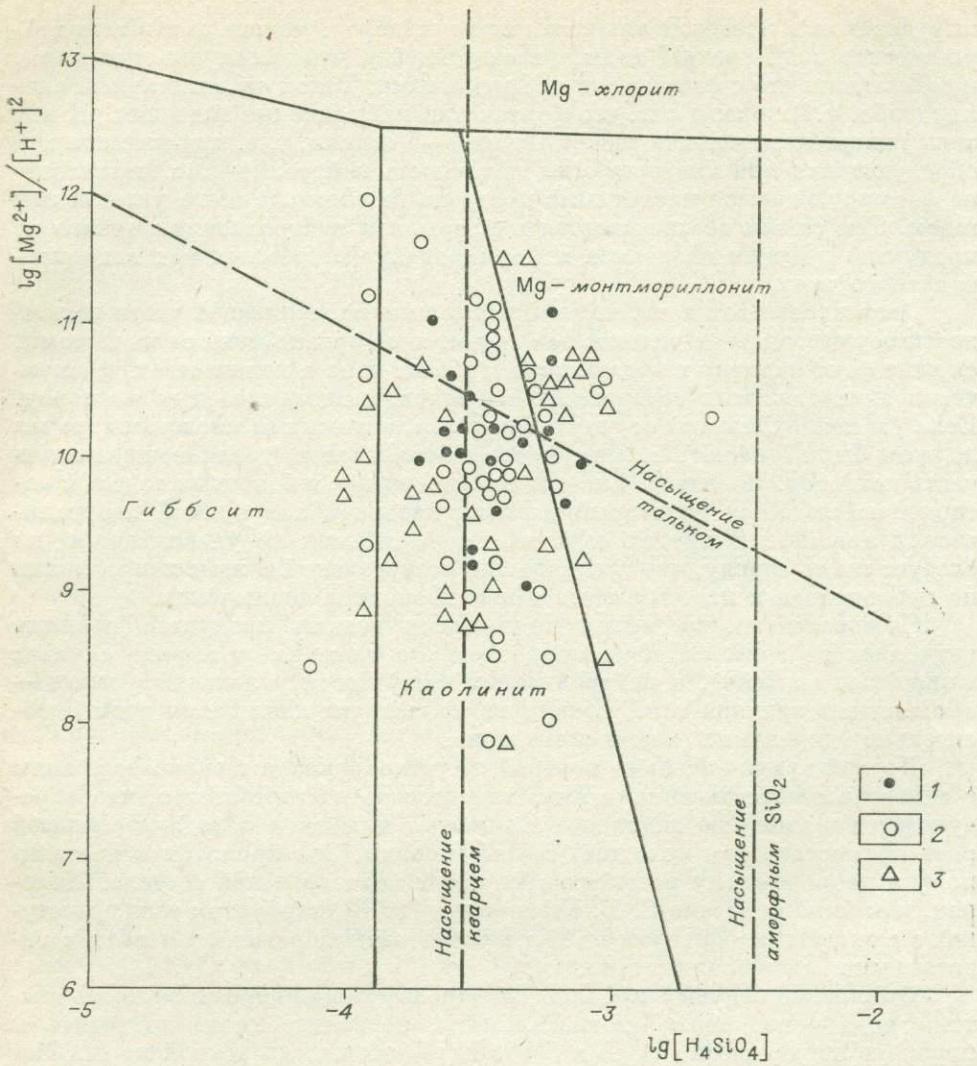


Рис. 4.6. Система $HCl—H_2O—Al_2O_3—SiO_2—MgO—CO_2$ при 60°С с нанесением данных по составу подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна [Шварцев, 1974].

Водоносные комплексы отложений: *1* — сеноман-альб-аптских, *2* — готерив-барремских и валанжинских, *3* — юрских.

новится очевидным, что не интенсивность водообмена и время контактирования воды с породой играют решающую роль, а количество углекислого газа в системе. При этом чем выше парциальное давление последнего, тем при прочих равных условиях выше неравновесность системы вода — порода. Последнее положение подтверждается материалами геохимического изучения подземных вод отдельных артезианских бассейнов.

Равновесие подземных вод с первичными алюмосиликатами в осадочных породах платформенных областей изучалось на примере артезианских вод Западно-Сибирского и Бухаро-Каршинского бассейнов [Шварцев, 1974; Адилов и др., 1978]. Полученные данные в обобщенном виде для первого региона показаны на рис. 4.6. Точки, отражающие состав подземных вод, располагаются в пределах полей устойчивости вторичных алюмосиликатов. Первичные алюмосиликаты (на рисунке форстерит и

альбит, а по расчетам Х. К. Хелгесона — и многие другие) в рассматриваемой системе координат занимают более высокое положение. Все это свидетельствует о неравновесности изученных растворов относительно первичных алюмосиликатов. И это в условиях седиментогенных вод, которые находятся в непосредственном контакте с горными породами в течение более 100 млн. лет. Причины такого положения объясняются богатством осадочных пород органическим веществом, обеспечивающим в процессе метаморфизма непрерывное образование углекислого газа[1] [Конторович, Рогозина, 1967], выступающего основным геохимическим барьером на пути установления термодинамического равновесия воды с горными породами.

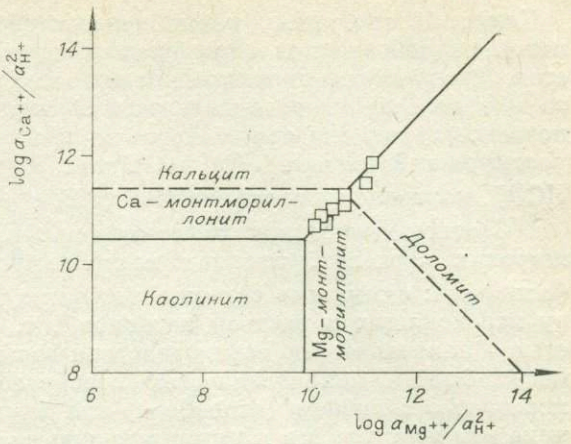


Рис. 4.7. Система $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - CO_2 - HCl - H_2O$ при 75°C, lg $[H_4SiO_4] = -3{,}4$ и $P_{CO_2} = 10^3$ Па с нанесением данных по составу термальных вод района Абано, Италия [Norton, Panichi, 1977].

Следовательно, неравновесность системы вода — первичные алюмосиликаты характерна не только для условий зоны гипергенеза, но также зон эпигенеза и катагенеза осадочных пород (рис. 4.7).

Если ко всему сказанному добавить, что морская вода также не насыщена относительно первичных алюмосиликатов, то без преувеличения можно заключить, что в условиях верхней части земной коры система вода — первичные алюмосиликаты является неравновесной, а следовательно, способной к непрерывному взаимодействию и развитию в течение длительного геологического времени.

4.3. ПРИРОДА РАЗНООБРАЗИЯ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Разрушение первичных алюмосиликатов приводит к образованию вторичных продуктов, устойчивых в конкретных условиях среды. Поэтому, чтобы определить направленность преобразования горных пород, необходимо знать, какими механизмами контролируется характер геохимической среды, и в частности ее кислотно-щелочные свойства.

Если оставить в стороне довольно редкие случаи влияния на pH подземных вод сильных минеральных кислот (HCl, H_2SO_4, HNO_3 и др.) в зонах окисления сульфидных месторождений, в областях действия вулканогенных процессов, то окажется, что региональные закономерности изменения кислотно-щелочных условий подземных вод зоны гипергенеза носят зональный характер. Впервые это положение было подчеркнуто А. И. Перельманом (1968) на составленной им карте геохимических типов водоносных горизонтов грунтовых вод. Позже на более обширном материале это же было подтверждено С. Л. Шварцевым (1978).

---

[1] Углекислый газ может быть также магматического, метаморфического или другого генезиса.

Как показано выше, растворение карбонатных и алюмосиликатных пород сопровождается образованием щелочности, которая нейтрализуется одновременно протекающим процессом образования углекислого газа и в меньшей мере органическими кислотами. Поэтому значение pH подземных вод определяется, во-первых, количеством образующихся в реагирующей системе CO_2 и OH^- и, во-вторых, соотношением OH^- и HCO_3^-, контролируемым реакцией (4.2) с учетом температуры.

Соотношение между количествами OH^-, HCO_3^- и CO_2 колеблется в широких пределах, так как контролируется различными природными факторами: суммарное содержание OH^- и HCO_3^- эквивалентно количеству переходящих в раствор катионов [1], т. е. определяется направленностью и длительностью взаимодействия воды с породой, количество CO_2 — масштабами и направленностью преобразования органики и (или) возможностью внешнего (атмосфера) или внутреннего (метаморфизм) источника его поступления в интересующую нас систему. В свою очередь, соотношение между OH^- и HCO_3^- контролируется температурой и парциальным давлением CO_2. При прочих равных условиях чем выше содержание в растворе катионов, тем больше количество OH^- и HCO_3^-, а это при одном и том же парциальном давлении CO_2, как нетрудно видеть из реакции (4.2), ведет к повышению общей щелочности.

Следовательно, слабокислая среда формируется в условиях, когда раствор содержит небольшое количество заимствованных из алюмосиликатов катионов (и соответственно низкие концентрации HCO_3^- и OH^-) и когда парциальное давление CO_2 высокое, а температура низкая. При этом содержание сульфатных и хлоридных солей в растворе существенной роли не играет, и именно поэтому слабокислыми оказываются, с одной стороны, ультрапресные грунтовые воды тропических областей, а с другой — концентрированные рассолы типа ангаро-ленских.

Наиболее щелочные воды формируются там, где создаются условия для длительного контактирования воды с первичными алюмосиликатами или карбонатами и накопления в растворе большого количества катионов и где одновременно отсутствуют высокие значения парциального давления CO_2 и наблюдаются повышенные температуры. Геологически это реализуется в тектонически активных районах, где подземные воды получают возможность глубокого погружения, а значит, и нагревания в пределах магматических и метаморфических пород горно-складчатых сооружений или фундамента платформ, т. е. в пределах пород, отличающихся низким содержанием органического вещества. Причем если содержание катионов, уравновешенных гидрокарбонатами, высокое, то даже при высоких парциальных давлениях CO_2 воды остаются щелочными. Примером могут служить углекислые воды типа нарзанов и др.

С развиваемых здесь позиций становятся понятными причины, с одной стороны, зональности pH грунтовых вод, увеличения, как правило, щелочности вод с глубиной, высокой щелочности термальных вод горно-складчатых сооружений (даже при наличии высоких содержаний CO_2), с другой — высокой кислотности концентрированных рассолов, относительно низких значений pH в водах Западно-Сибирского бассейна (см. табл. 2.2) и т. д.

Что касается окислительно-восстановительных свойств подземных вод, то, как показано в работах А. В. Щербакова (1968), А. И. Перельмана (1968), Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968), М. Ф. Стащука (1968) и др., они определяются количественным соотношением, с одной стороны, элементов-окислителей, способных принимать электроны, с другой —

[1] Влияние сульфатных и хлоридных солей не учитывается, так как переход их в раствор не сопровождается образованием OH^- или HCO_3^-.

элементов-восстановителей, способных отдавать электроны. Важнейшим окислителем в подземных водах является кислород, а важнейшим восстановителем — органическое вещество и сероводород. В условиях активного водообмена в водах обычно присутствует свободный кислород и геохимическая обстановка является окислительной, в условиях слабого водообмена кислород расходуется на окисление органического вещества и элементов с переменной валентностью и геохимическая обстановка является глеевой. В отдельных случаях, в условиях крайне слабого притока кислорода и активной деятельности сульфат-восстанавливающих бактерий, формируется восстановительная сероводородная обстановка.

Следовательно, характер окислительно-восстановительной обстановки, так же как и кислотно-щелочной, определяется интенсивностью водообмена и направленностью преобразования органического вещества. В то же время важно обратить внимание и на то обстоятельство, что в глинистых отложениях, как правило, Eh подземных вод ниже, чем в песчаных. Причины этого, вероятно, кроются в том, что глины содержат большое количество химически связанной воды, обладающей особыми физико-химическими свойствами, что сдвигает значение окислительно-восстановительного потенциала воды в область более низких значений Eh (см. гл. 1). Другим общеизвестным процессом, обусловливающим понижение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, является деятельность сульфат-восстанавливающих бактерий, определяющих возможность образования сероводорода — наиболее сильного восстановителя в условиях земной коры.

Следовательно, когда отсутствуют сильные минеральные кислоты, характер среды регулируется системой вода — CO_2 — органическое вещество — порода, точнее, степенью нейтрализации щелочности углекислым газом и в меньшей мере органическими кислотами. В свою очередь, масштабы образования щелочности, углекислого газа и органических кислот, как правило, независимы один от другого, так как контролируются разными факторами, что приводит к различному сочетанию их в конкретных геологических условиях, а значит, и к формированию разнообразных геохимических обстановок. Разнообразие обстановок, в свою очередь, определяет многообразие формирующихся при разрушении алюмосиликатов вторичных продуктов, а значит, и разнообразие состава подземных вод.

4.4. ИОННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И СИНТЕЗ ВОДЫ. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ВОДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Итак, в земной коре происходит непрерывное преобразование первичных алюмосиликатов в глины, карбонаты и другие соединения, которое сопровождается растворением не только горных пород, но и ионным (обменным) разложением воды [Шварцев, 1975б, 1976]. В самом деле, как показывают уравнения (4.1), (4.8)—(4.11), преобразование любого алюмосиликата и карбоната невозможно без химического участия значительного количества воды.

Ионное разложение воды начинается с явлений диссоциации, которые сами по себе незначительны: константа диссоциации в зависимости от температуры равна 10^{-15}—10^{-11} (см. табл. 1.1). Однако в силу того, что в процессе гидролиза ион водорода связывается глинистыми минералами, которые являются менее растворимыми, чем разрушаемые алюмосиликаты, все новые и новые молекулы воды вовлекаются в диссоциацию, чем и восстанавливается нарушенное равновесие между ионами воды и ее недиссоциированными молекулами. Поэтому масштабы ионного разложения воды определяются масштабами гидролиза, а не константой диссоциации.

Гидролиз, однако, определяет только первый этап разложения воды, молекула которой при этом теряет один ион водорода, тогда как другой остается связанным с кислородом в форме OH^-. Проследим поэтому дальнейшую историю OH^-. Как уже было показано, в результате реакции (4.2) образуется ион HCO_3^-, который в случае, когда не достигается карбонатного равновесия, с подземными водами попадает в реки и уходит в бассейн седиментации. Если же водообмен замедлен и концентрация солей в растворе достигает предела насыщения карбонатами, что часто наблюдается в подземных водах, то диссоциация HCO_3^- на H^+ и CO_3^{2-} приводит к разрыву связи между вторым ионом водорода и кислородом. При этом кислород оказывается связанным ионом CO_3^{2-}, а ион водорода через раствор может участвовать в новых реакциях гидролиза. Происходит полное разложение молекулы воды на ионы водорода и кислорода, которые связываются соответственно глинами и карбонатами.

Ион HCO_3^-, который попадает в речные, а затем и морские воды, также в конце концов диссоциирует с образованием иона CO_3^{2-}, который связывается в форме карбонатов. Поэтому не имеет принципиального значения, образуются ли карбонаты в том же месте, где разрушаются алюмосиликаты (кора выветривания, гидротермальная система, зона эпигенетических или катагенетических преобразований и т. д.), или в новых условиях, куда поступили обогащенные химическими компонентами подземные воды (река, озеро, море, новый водоносный горизонт и т. д.). Важно то, что развитие процессов имеет строго определенную направленность, приводящую, с одной стороны, к растворению эндогенных алюмосиликатов, с другой — к образованию глин и карбонатов, связывающих соответственно ионы водорода и кислорода.

Таким образом, полное разложение молекулы воды на ионы происходит в несколько этапов: диссоциация молекулы воды, гидролиз, образование иона HCO_3^-, его диссоциация по законам угольной кислоты, образование карбонатов. Естественно, что применительно к отдельным участкам земной коры процесс ионного разложения воды может быть прерван на любом из этих этапов. В частности, в условиях зоны гипергенеза наиболее полно развит процесс первого этапа разложения воды на ионы H^+ и OH^-. Однако если учесть полный круговорот воды на земле, включая гидрологический и геологический, то полное разложение молекул воды на ионы не будет вызывать сомнений.

Следовательно, полное преобразование пород и воды в общем виде может быть представлено в виде уравнения:

первичные алюмосиликаты + вода + CO_2 = глины + карбонаты. (4.13)

Так как породы разрушаются в коре выветривания, зонах эпигенеза, диагенеза, катагенеза, в областях гидротермальной деятельности и т. д. непрерывно, то постоянно происходит и ионное разложение воды.

Все сказанное позволяет сформулировать ранее не известное положение, согласно которому *вода в земной коре, непрерывно перемещаясь и взаимодействуя с первичными алюмосиликатами, постоянно химически разлагается и в виде ионов связывается вторичными продуктами.*

Масштабы разложения воды весьма велики. Достаточно напомнить, что монтмориллонит и гидрослюда при своем образовании разлагают 10—12 вес. % воды, а каолинит и хлорит — 25—28%. Кроме того, глинистые минералы значительную часть воды (до 20% и даже более) переводят в связанное состояние. Следовательно, при образовании глин разлагается и связывается не менее 15—30% воды, т. е. такое ее количество, которое не каждая горная порода способна вместить. Отсюда следует важный вывод о том, что при полном разрушении ранее водонасыщенной алюмосиликатной породы с пористостью не более 15—30% вся содержащаяся в

ней вода может быть полностью химически разложена на ионы и (или) связана продуктами выветривания.

Гидролиз эндогенных алюмосиликатов — не единственный путь ионного разложения воды в земной коре. Другой не менее важный механизм такого разложения связан с преобразованием глинистых осадков на стадии диагенеза и катагенеза [Шварцев, 1975б]. Как известно, состав глинистых осадков по мере их захоронения в бассейнах седиментации не остается постоянным, а подвергается значительным изменениям. В частности, как показывают геологические наблюдения, в разрезе осадочных пород с глубиной исчезают каолинит и монтмориллонит, которые замещаются иллитом и хлоритом [Диагенез..., 1971; Dunoyer de Segonzac, 1970; Зхус, 1978; и др.]. Сошлемся на интересную в этом отношении работу И. Д. Зхуса, который на основе обобщения огромного фактического материала приходит к выводу о том, что на стадии позднего катагенеза «все первоначально полиминеральные ассоциации становятся одинаковыми, состоящими только из гидрослюды и хлорита» [Зхус, 1978, с. 429].

Анализ реакций гидрослюдизации и хлоритизации глин показывает, что их преобразование происходит при участии не только растворенных катионов, но и самих молекул воды. Примером может служить реакция преобразования монтмориллонита в хлорит:

$$Mg_{0,15}Al_{2,3}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2 + 5{,}6Mg^{2+} + 11{,}2OH^- = 1{,}15Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + \\ + 0{,}25H_4SiO_4 + 1{,}5H_2O. \qquad (4.14)$$

Несложные расчеты показывают, что при перекристаллизации монтмориллонита в иллит разлагается на ионы и связывается около 5% воды (к весу монтмориллонита), т. е. почти половина межслоевой воды, а при перекристаллизации монтмориллонита в хлорит — более 35% воды, т. е. почти в два раза больше того ее количества, которое входит в состав решетки монтмориллонита (12—24%). Поэтому не считаться с явлением ионного разложения воды нельзя.

Химическая трансформация глин в захоронякщихся осадочных породах и связанное с ней ионное разложение молекул воды — широко распространенные геологические явления, которые до сих пор не привлекали достаточного внимания гидрогеохимиков и не получили гидрогеологической оценки. Представляется, что в уплотняющихся глинистых осадках бассейнов седиментации далеко не вся захороненная ими вода механически отжимается в коллекторы, как это принято считать по схемам Пауэрса — Берста, Перри — Хауэра, А. А. Карцева, Г. В. Богомолова и др., а значительная ее часть, взаимодействуя с осадком, участвует в химических реакциях и, разлагаясь на ионы, связывается вновь возникающими твердыми или газообразными (H_2S, CH_4, CO_2 и др.) продуктами. К сожалению, эта сторона проблемы практически не изучена, хотя геохимическая роль процессов ионного разложения воды совершенно очевидна.

С глинами связан и еще один механизм ионного разложения воды, обусловленный наличием в них большого количества связанной воды, физико-химические и термодинамические свойства которой резко отличаются от воды в объеме (см. гл. 1). В частности, вызывает большой интерес то обстоятельство, что прочно связанная вода значительно менее термодинамически устойчива, чем свободная (см. табл. 1.3). Именно этим обстоятельством, вероятно, обусловлены протонирующие свойства связанной воды, т. е. способность ее отдавать свои протоны при наличии оснований, в качестве которых выступают обычно органические соединения [Fripiat e. a., 1965; Mortland, 1968; Heller — Kallai e. a., 1973; Bailey e. a., 1973; Злочевская и др., 1977].

Характер протекающих при протонировании процессов может быть в общем виде выражен уравнением

$$RNH_2 + M^{n+}(H_2O)_x \rightarrow RNH_3^+ + [M(OH)]^{(n-1)+}(H_2O)_{x-1}, \qquad (4.15)$$

где M^{n+} — обменный катион. Эффект протонирования достоверно установлен различными методами и сомнения не вызывает. Инфракрасными спектрами, кроме того, подтвержден факт гидратирования межслоевых катионов и переход их в необменное состояние, способствующее «хлоритизации» монтмориллонита.

Следовательно, вода в тонких пленках глинистых минералов в условиях влияния сильно поляризующего поля значительной концентрации одноименнозаряженных ионов (обменных катионов) двойного электрического слоя подвергается ионному разложению. Образующиеся при этом ионы связываются формирующимися в этих же условиях новыми вторичными фазами.

Масштабы ионного разложения воды в тонких пленках, равно как и его механизм, совершенно не изучены. Однако принципиальная возможность этого явления и его гидрогеологическая значимость вряд ли могут вызывать сомнение.

Приведенными примерами механизм ионного разложения воды в земной коре, безусловно, не исчерпывается. В частности, большая роль принадлежит явлению радиолиза воды [Вовк, 1979]. Но даже сказанного, вероятно, достаточно, чтобы заключить, *что нельзя относиться к горным породам только как к вместилищам подземных вод или как транспортным путям последних, а необходимо их рассматривать как активные химические реагенты, которые способны разложить молекулы воды на составляющие их ионные соединения.* Точно так же, как на поверхности земли вода образует новые соединения в результате испарения или промораживания, в недрах земли ее трансформация обусловлена химическим разложением. К сожалению, проблема термодинамической устойчивости воды и ее способности к разложению, а также масштабы этого явления до сих пор остаются практически не исследованными. В этой связи нельзя не вспомнить о том, что писал В. И. Вернадский: «...по-видимому, и синтез, и разложение молекул воды идут в земной коре в большом масштабе, происходят кругом нас на каждом шагу. Но они никогда не были сведены воедино и не были подвергнуты систематическому научному исследованию...» и далее: «разложение молекул воды, так же как и их синтез, надолго исчезли из научного кругозора» [Вернадский, 1960, с. 184]. За прошедшие почти 50 лет в этом отношении мало что изменилось.

Как справедливо подчеркивает В. И. Вернадский, в земной коре происходит не только разложение, но и синтез воды. Последнее особенно характерно для зоны регионального метаморфизма, в которой наблюдается перекристаллизация глинистых минералов и карбонатов в исходные (эндогенные) алюмосиликаты. Тем самым в этой зоне происходит соединение разделенных в процессе гидролиза двух составляющих молекулы воды (H^+ и O^{2-}), что приводит к формированию больших количеств возрожденных вод и, естественно, углекислого газа. Например, перекристаллизация хлорита в биотит сопровождается выделением 6 — 10 вес. % воды. По подсчетам А. В. Сидоренко и др. (1973), на стадии формирования амфиболитовой фации пород при метаморфизме докембрийских осадков выделилось в среднем $1{,}6 \cdot 10^{17}$ т углекислого газа, что соответствует, по нашим данным, $0{,}65 \cdot 10^{17}$ т воды.

Естественно, что ионный синтез воды не ограничивается зоной метаморфизма и происходит, безусловно, и в других частях земной коры и, вероятно, в мантии. Но на сегодняшний день зона метаморфизма представляется наиболее типичной областью проявления этого чрезвычайно важного в геохимическом отношении процесса.

Все вышеизложенное показывает, что в процессе геологического круговорота вода не просто захватывается формирующимися осадками, пе-

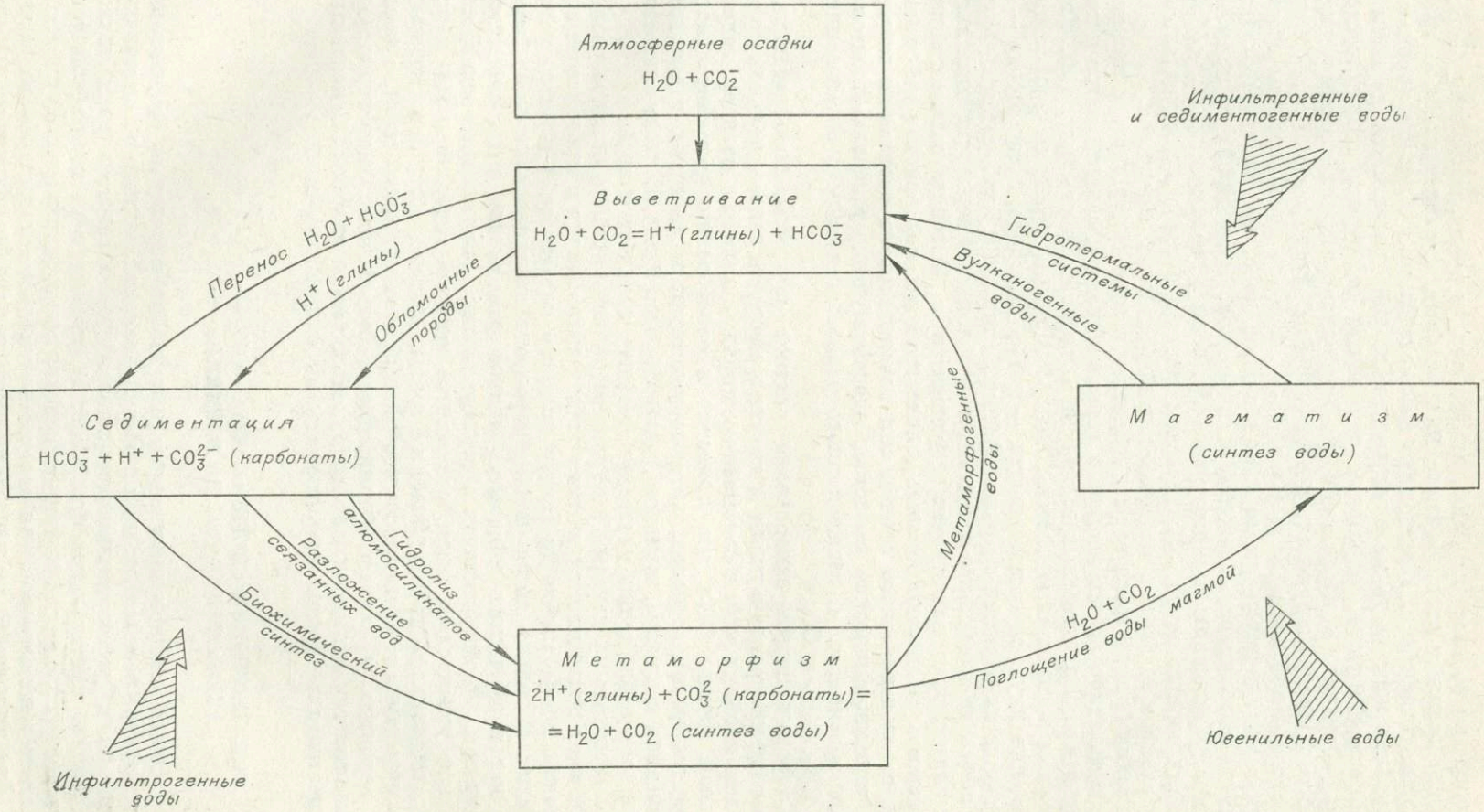


Рис. 4.8. Геохимический цикл воды в земной коре.

реносится на большие глубины, отжимается из пород, постоянно растворяя или осаждая разнообразные минеральные, органические или газообразные соединения. Непрерывно взаимодействуя с горными породами, по крайней мере часть молекул воды постоянно разлагается на ионы и вновь синтезируется, определяя тем самым специфику геохимической среды, а значит, и направленность протекания многих геохимических процессов, контролирующих, в свою очередь, формирование химического состава самой воды [Schvartsev, 1976]. Все это позволяет нам ввести понятие *геохимического цикла воды* в земной коре, под которым следует понимать совокупность явлений и процессов, приводящих к прямому участию, разложению и синтезу молекул воды в геохимических преобразованиях горных пород, органических веществ и газов в поступательно-направленном развитии осадочно-метаморфических процессов.

Геохимический цикл воды начинается в зоне гипергенеза с момента попадания атмосферных осадков в горные породы и заканчивается после возвращения возрожденных вод на дневную поверхность (рис. 4.8). Уже на первом этапе взаимодействия воды с горными породами происходит разделение двух ее составляющих — ионов водорода и кислорода — и связывание их разными твердыми фазами: глинами и карбонатами. Образовавшиеся на континенте глины вместе с обломками неразрушенных алюмосиликатов рано или поздно переносятся в бассейны седиментации, и осаждаясь, связывают большое количество воды, которая под действием двойного электрического слоя и сил поверхностного натяжения меняет свои термодинамические свойства, способствующие развитию процессов протонирования, т. е. также ионного разложения воды с образованием H_2S, CH_4, NH_3 и CO_2.

Сопровождающие захоронение осадков процессы преобразования глинистых минералов в иллит и хлорит приводят к дополнительному разложению молекул воды и связыванию, наряду с калием и магнием, гидроксильной группы OH^-, что приводит к образованию дополнительного количества ионов водорода, которые участвуют в реакциях гидролиза, образования гидридов, возможно, углеводородов и т. д. В итоге в реакциях ионного разложения участвует большое количество воды.

Следовательно, начатый в коре выветривания процесс ионного разложения воды продолжается на всех этапах захоронения и преобразования осадочных пород вплоть до стадии позднего катагенеза и раннего метаморфизма. И только после начала перекристаллизации глин с образованием метаморфических минералов ионное разложение воды сменяется ее синтезом. Формирующиеся в этих условиях возрожденные воды, насыщенные углекислым газом, отличаются высокой агрессивностью и поэтому, поднимаясь по проницаемым зонам, взаимодействуют с вмещающими породами, т. е. начинают свой новый геохимический цикл, с которым, вероятно, и связано формирование большинства гидротермально измененных горных пород, ассоциирующих с ними полезных ископаемых и существование самих гидротермальных систем.

4.5. ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ВОДА — CO_2 — АЛЮМОСИЛИКАТЫ ВО ВРЕМЕНИ

Одновременное химическое разрушение первичных алюмосиликатов и ионное разложение воды в рассматриваемой системе обеспечивают накопление в растворе химических элементов вследствие двух также одновременно протекающих процессов: 1) перехода в раствор в конкретных условиях элементов из разрушающихся алюмосиликатов и 2) их относительного концентрирования вследствие уменьшающегося объема самой воды. При этом чем более длительно протекает взаимодействие воды с по-

родой, тем больше подвижных элементов оказывается в растворе. Причем если на первых этапах эволюции рассматриваемой системы преобладает абсолютное концентрирование элементов, то на последних роль относительного концентрирования, по-видимому, становится решающей.

Увеличение концентрации элементов в растворе приводит к последовательному насыщению его теми или иными соединениями и соответственно к их образованию. Так, исследования гидрогеохимии зоны гипергенеза показали, что начальные этапы взаимодействия безметальных вод с алюмосиликатами отличаются конгруэнтным характером растворения последних, т. е. переходом всех химических элементов в раствор. Первыми соединениями, которыми насыщается вода, являются гидроокислы железа и алюминия, которые поэтому и выпадают из раствора на начальных стадиях взаимодействия воды с горными породами. Продолжающееся и после насыщения воды гидроокислами Fe и Al растворение исходной породы приводит к увеличению солености и pH раствора и в итоге — к смещению термодинамического равновесия в область устойчивости глин, из которых вначале (слабокислая среда) образуется каолинит, затем гидрослюды и монтмориллонит.

Отмеченная последовательность вторичного минералообразования подтверждается результатами изучения теоретических моделей химиче-

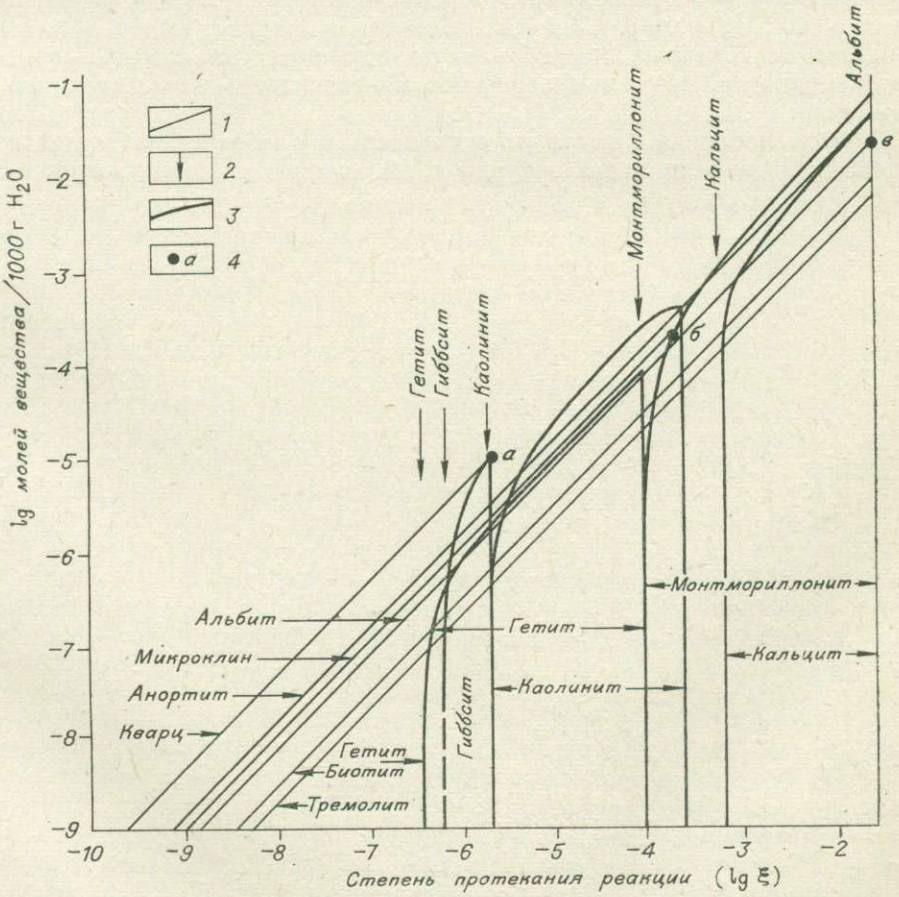


Рис. 4.9. Последовательность выветривания гранита при 25°С. Количество молей растворенных и образованных минералов как функция степени протекания реакции.

1 — интенсивность растворения минералов гранита; *2* — начало осаждения вторичных минералов; *3* — области образования вторичных минералов; *4* — точки насыщения: *а* — кварцем, *б* — микроклином, *в* — альбитом.

ского взаимодействия воды с горными породами как функции степени протекания реакции [Fritz, Tardy, 1976; Кашик, Карпов, 1978]. На рис. 4.9, заимствованном из работы Б. Фритца и И. Тарди, показана расчетная последовательность образования минералов в системе вода — гранит при 25°С в условиях открытой и закрытой систем. Последовательность вторичного минералообразования следующая: 1) гетит; 2) гетит + + гиббсит; 3) гетит + каолинит; 4) каолинит + монтмориллонит; 5) монтмориллонит + кальцит. Аналогичная этапность вторичного минералообразования устанавливается при моделировании процессов растворения других типов пород [Кашик, Карпов, 1978], а также при изучении продуктов выветривания и подземных вод зоны гипергенеза [Шварцев, 1978].

Подчеркнем, что образование гидроокислов Fe и Al, а также глинистых минералов происходит при исключительно низких концентрациях элементов в водах (рис. 4.10), которые не приводят к насыщению раствора относительно исходной породы (см. рис. 4.5—4.7). Поэтому и в данном случае растворение эндогенных алюмосиликатов продолжается и ведет к дальнейшему концентрированию подвижных элементов в растворе. Последнее приводит к увеличению pH и связанному с этим уменьшению растворимости карбонатов. Поэтому на определенном этапе эволюции системы вода — алюмосиликаты, а именно при pH $> 7{,}4$ и минерализации $> 0{,}6$ г/л (см. рис. 4.3 и 4.4), из раствора начинает выпадать кальцит. Так, вместо исходных алюмосиликатов становится возможным образование карбонатов, что и подтверждают многочисленные геологические наблюдения.

После насыщения раствора относительно альбита рост ведущих катионов в подземных водах затруднен, но разрушение пород водой в силу

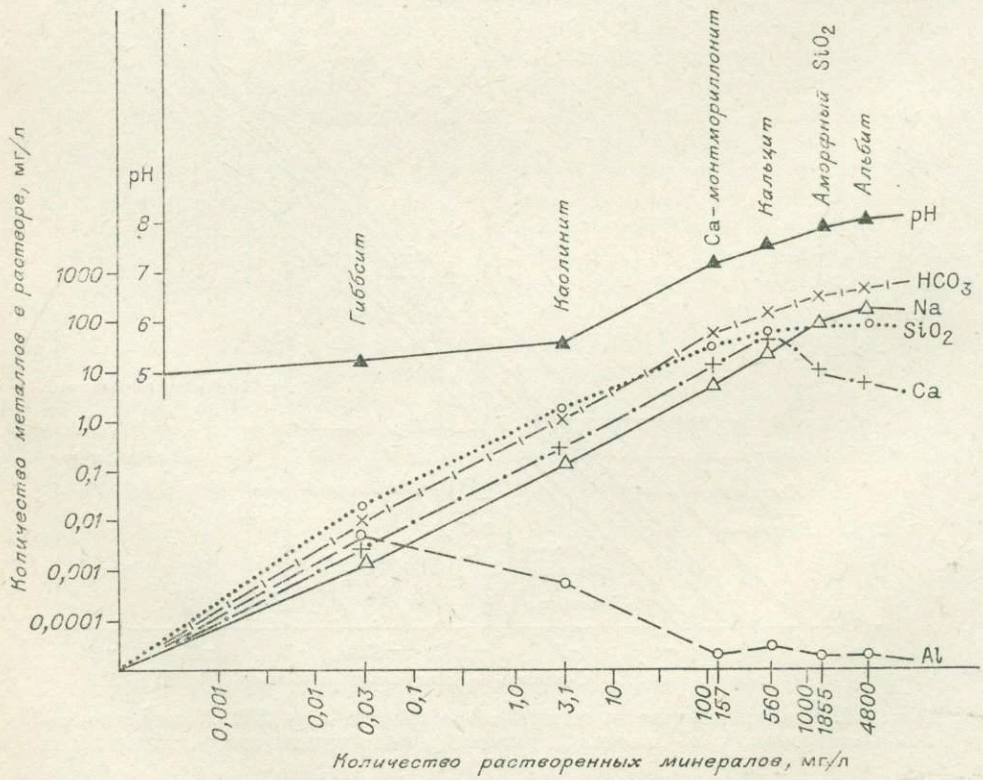


Рис. 4.10. Соотношение между количеством растворенного гранита, концентрацией элементов в растворе и насыщением воды вторичными продуктами.

неравновесности системы не прекращается. Поэтому трансформация одной минеральной формы (неустойчивой в водной среде) в другую, более устойчивую, продолжается, что определяет дальнейшую возможность концентрирования подвижных элементов в растворе. Одним из таких подвижных в этих условиях элементов остается фтор. Дело в том, что подземные воды на этой стадии эволюции содержат относительно мало кальция, контролируемого растворимостью кальцита, и это обеспечивает свободное концентрирование фтора до тех пор, пока не наступит насыщение воды флюоритом и соответственно выпадение его из раствора.

Таким путем мы подходим к важным выводам о том, что, во-первых, разные вторичные минералы (например, кальцит и флюорит) образуются на разных стадиях эволюции системы вода — CO_2 — алюмосиликаты и поэтому пространственно могут быть либо разделены, либо наложены друг на друга в зависимости от динамичности водной среды и, во-вторых, разные химические элементы концентрируются в подземных водах на разных этапах взаимодействия последних с горными породами.

Таким образом, с постепенным концентрированием химических элементов в растворе по мере увеличения времени контактирования воды с породой связано изменение характера взаимодействия воды с алюмосиликатами и направленность их преобразования. Следовательно, *каждому этапу взаимодействия воды с горными породами соответствует определенная ассоциация вторичных образований и определенный химический состав подземных вод.*

В реальных природных условиях подземные воды получают химические элементы за счет разрушения не только алюмосиликатов, но и других пород, атмосферных осадков, захоронящихся морских вод, эндогенных источников и т. д. Поэтому этапность взаимодействия воды с породой нарушается, картина эволюции рассматриваемой системы усложняется. Однако в любом случае начальный этап взаимодействия воды с горными породами определяется исходным составом водного раствора, поступающего в эту породу.

По мере того как система вода — CO_2 — алюмосиликаты развивается, все бóльшая и бóльшая доля элементов связывается вторичными продуктами и соответственно все меньше их концентрируется в растворе. Все это приводит к постепенному изменению соотношения между элементами в подземных водах как между собой, так и относительно исходной породы. При этом чем более длительным и глубоким является это взаимодействие, тем значительнее различие между составом исходной породы и составом воды. Вода, непрерывно концентрируя одни элементы и осаждая другие, приводит к глубокой их дифференциации и в конечном итоге к осаждению в совершенно иных относительно исходной породы соотношениях.

Последний вывод имеет принципиальное значение, так как до сих пор состав воды часто идентифицируют с составом водовмещающих пород. Когда же в воде находят в значительном количестве элементы, которых мало в породах, то считают, что имеется их дополнительный, как правило, глубинный, источник. Фактически же это свидетельствует только о длительном взаимодействии воды с горными породами. Непонимание обменного характера системы вода — порода и неучет направленности и масштабов ее эволюции приводят к неправильному толкованию не только многих сторон проблемы формирования химического состава подземных вод, но и источников рудообразующих элементов.

В наиболее общем виде чем глубже в земную кору проникает вода, тем более длительное время она находится в контакте с горными породами, тем выше ее соленость и тем больше отличие ее состава от состава водо-

вмещающих пород. В этом, как нам представляется, состоит наиболее реальное объяснение известных фактов увеличения минерализации подземных вод не только в горно-складчатых областях, но и в артезианских бассейнах. Следовательно, реакции обменного разложения и тесно связанные с ними реакции ионного обмена [Челищев, 1973] играют важную роль в формировании гидрогеохимической зональности земной коры.

ЛИТЕРАТУРА

Адилов В. Б., Шварцев С. Л., Щеглов В. С. Процессы формирования химического состава подземных вод Бухаро-Каршинского артезианского бассейна при их взаимодействии с алюмосиликатными минералами.— В кн.: Вопросы изучения лечебных минеральных вод, грязей и климата. Т. 38. М., 1978, с. 38—48.

Броневой В. А., Михайлов Б. М. К геохимии алюминия в условиях зоны гипергенеза.— Литол. и полез. ископаемые, 1970, № 6, с. 8—23; 1971, № 2, с. 39—50.

Вернадский В. И. Избр. соч. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 652 с.

Вовк И. Ф. Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979. 232 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Гинзбург И. И., Яшина Р. С. Экспериментальные исследования в области выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 87 с.

Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. 464 с.

Злочевская Р. И., Королев В. А., Кривошеева З. А., Сергеев Е. М. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под воздействием повышающихся температур и давлений.— Вестн. МГУ. Геология, 1977, № 3, с. 80—96.

Зхус И. Д. Глинистые минералы различных климатических и гидрохимических зон на разных стадиях литогенеза.— Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 426—429.

Кашик С. А., Карпов И. К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.

Келлер У. Д. Основы химического выветривания.— В кн.: Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963, с. 85—197.

Конторович А. Э., Рогозина Е. А. Масштабы образования углеводородных газов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Геология и нефтегазоносность юго-востока Западно-Сибирской плиты. Новосибирск, 1967, с. 13—25. (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 65).

Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

Корренс К. В. Опыт по разложению силикатов и некоторые вопросы химического выветривания.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М.: Мир, 1964.

Краускопф К. Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования. — В кн.:Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963, с. 219—233.

Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 248 с.

Матвеева Л. А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов.— В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1974, с. 227—239.

Матвеева Л. А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании.— В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М.: Наука, 1977, с. 123—133.

Миграция химических элементов в подземных водах СССР/Зверев В. П., Кононов В. И., Ильин В. А. и др. М.: Наука, 1974. 239 с.

Милло Ж. Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия). Л.: Недра, 1968. 360 с.

Овчинников А. М. Общая гидрогеология. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 383 с.

Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.

Огильви Н. А. Физические и геологические поля в гидрогеологии. М.: Наука, 1974, 160 с.

Окамото Г., Окура Т., Гото К. Свойства кремнезема в воде.— В кн.: Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963, с. 196—209.

Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971. 252 с.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд. 3-е, переработ. и доп. М.: Высшая школа, 1968. 332 с.

Пиккеринг Р. Д. Некоторые эксперименты по выщелачиванию трех силикатных бескварцевых пород и их значение для познания процессов латеритизации.— В кн.: Геология и минералогия бокситов. М.: Мир, 1964.

Питьева К. Е. Гидрогеохимия. М.: Изд-во МГУ, 1978. 325 с.

Полынов Б. Б. Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 751 с.

Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975. 208 с.

Самарина В. С. Гидрогеохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 359 с.
Сидоренко А. В., Розен О. М., Теняков В. А., Гиммельфарб Г. Б. Метаморфизм осадочных толщ и «углекислое дыхание» земной коры.— Сов. геология, 1973, № 5, с. 3—11.
Сидоренко А. В., Борщевский Ю. А. Участие поверхностных вод в формировании метаморфической оболочки Земли.— Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 2, с. 466—469.
Сидоренко А. В., Теняков В. А., Сидоренко Св. А. Осадочно-метаморфические процессы и «газовое дыхание» земной коры.— В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1976, с. 12—16.
Стащук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 208 с.
Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Физико-химические параметры гидротермального рудообразования. — Геохимия, 1972, № 3, с. 259—265.
Челищев Н. Ф. Ионно-обменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 203 с.
Шварцев С. Л. О некоторых общих закономерностях формирования химического состава подземных вод.— В кн.: Проблемы гидрогеологии и инженерной геологии Восточной Сибири. Иркутск, 1974, с. 28—36.
Шварцев С. Л. О некоторых вопросах эволюции объема и состава подземных инфильтрационных вод в алюмосиликатных породах.— Геохимия, 1975а, № 6, с. 905—917.
Шварцев С. Л. Разложение и синтез воды в процессе литогенеза.— Геол. и геофизика, 1975б, № 5, с. 60—69.
Шварцев С. Л. Механизм химического разложения воды при ее взаимодействии с алюмосиликатами.— Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 2, с. 462—464.
Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
Anderson T. F., Donnelly T. W., Drever J. I. e. a. Geochemistry and diagenesis of deep-sea sediment from leg 35 of the Deep Sea Drilling Project.— Nature, 1976, v. 261, N 5560, p. 473—476.
Balley G. W., Brown D. S., Karickhoff S. W. Competitive hydration of quinazoline at the montmorillonite-water interface.— Sci., 1973, v. 182, N 4114.
Barton P. B., Bethke P. M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits.—Miner. Soc. Amer. Spec. Paper., 1963, v. 1, p. 171—185.
Collins A. G. Geochemistry of oilfield waters. Amsterdam: Elsvier, 1975. 466 p.
Dunoyer de Segonzac G. The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism.— A rev. Sediment, 1970, v. 15, N 3/4, p. 281—346.
Feth J. H., Roberson C. E., Polzer W. L. Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra-Nevada, California and Nevada.— U. S. Geol. Surv. Water Water Supply Papers, 1964, N 1535—1, p. 3—70.
Fripiat I. I., Ielli A., Poncelet G., Andre I. Thermodynamic properties of absorbed water molecules and electrical conduction on montmorillonites and silicas.— J. Phys. Chem., 1965, v. 69, N 7, p. 21—85.
Fritz B., Tardy Y. Sèquances des mineraux secondaires dans lateration des granites et roches basiques; modèles thermodynamiques.— Bul. Soc. Geol. France, 1976, v. 18, N 1, p. 7—12.
Helgeson H. C. Evolution of irreversible geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, N 8.
Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 7, p. 729—804.
Heller-Kallai L., Yariv S., Reimer M. The formation of hudroxy interlayers in smectites under the influenc of organic bases.— Clay Miner., 1973, v. 10, 1, p 35—40.
Hem I. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 2hd ed. Washington, 1970. 363 p.
Loughnan F. C. Chemical weathering of the silicate minerals. N. Y.: Elsvier, 1969. 154 p.
Mortland M. M. Protonation of compounds at clay mineral surfaces.— In: 9th Intern. Congr. Soil Sci. Trans. (Ed. I. W. Holmes). V. 1. Sydney, London, Malburne, 1968, p. 691—699.
Norton D., Panichi C. Sources and circulation paths of thermal fluids in the Abano region, northern Italy.— In: Proceed. of the second Intern. Sympos. on water-rock interaction. Sec. III. Strasbourg, 1977, p. 137—151.
Paces T. Chemical characteristics and equilibration in natural water — felsic rock — CO_2 system.— Geochim. et cosmochim. acta, 1972, N 2, p. 217—240.
Plummer L. N., Wigley T. M. L., Parkhurst D. L. Mechanism of calcite dissolution in CO_2 — water systems.— In: Proc. of the Second intern. sympos. on water — rock interaction. Sec. IV. Strasbourg, 1977, p. 23—32.
Schvartsev S. L. The water-clay system and its geochemical role in lithogenesis processes.— Proc. of Intern. sympos. on water-rock interaction (Ed. T. Paces). Praha, 1976, p. 96—101.
Tardy Y. Gèochimie des altertions. Etude des arénes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg, 1969. 199 p.

5. ВОДНАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

5.1. ФАКТОРЫ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Водная миграция химических элементов — это часть разнообразной миграции атомов в земле, особенно в земной коре. А. Е. Ферсман (1953—1958) предложил различать внутренние и внешние факторы миграции. К внутренним он относил свойства химических элементов — их способность давать летучие или растворимые соединения, осаждаться из растворов и расплавов, сорбироваться и т. д. Все эти свойства определяются строением атомов. К внешним факторам относятся параметры обстановки миграции — температура (T), давление (P), кислотно-щелочные (pH) и окислительно-восстановительные (Eh) характеристики растворов и т. д. Данная классификация условна, так как внешние факторы миграции одного элемента обусловлены внутренними факторами миграции других (например Eh и pH). Однако применительно к геохимии конкретного элемента такое деление вполне оправдано.

Способность элемента к миграции во многом зависит также от формы его нахождения в данной системе. В. И. Вернадский предложил различать четыре основные формы нахождения химических элементов в земной коре: 1) горные породы и минералы (в том числе природные воды и газы); 2) живое вещество; 3) магмы (силикатные расплавы); 4) рассеяние.

Несомненно, что каждая группа может быть расчленена на подгруппы, типы, классы и т. д. Так, в первой группе резко различаются водные растворы и кристаллы (минералы), причем в пределах последних формы нахождения элементов также неодинаковы. Е. М. Квятковский (1977) предложил различать минеральный, безминеральный, концентрированный и рассеянный виды существования элементов.

Входя в состав минералов, элемент как бы теряет свои индивидуальные свойства, и его дальнейшая миграция определяется податливостью к разрушению кристаллической решетки. Поэтому низкая миграционная способность элемента в данной системе часто зависит не от его химических свойств, а от степени разрушаемости кристаллической решетки минералов, в состав которых он входит.

Таким образом, при изучении геохимии подземных вод необходимо учитывать не только свойства элементов и параметры среды миграции, но также факторы нахождения элементов в исходных минералах и вторичных продуктах.

Большинство минералов в водах находится в виде гидроксокомплексов, полимерных ионов и комплексных соединений с анионами. Например, шестивалентный уран в растворах образует сложный катион уранил UO_2^{2+}, который нередко дает гидрокомплексы или входит в состав комплексных анионов. Поэтому в водах в зависимости от их свойств могут присутствовать UO_2^{2+}, $UO_2(OH)^+$, $UO_2(CO_3)_2 \cdot (H_2O)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ и другие ионы, а также недиссоциированные молекулы $UO_2(OH)_2^0$. Комплексные ионы очень характерны и для термальных вод. Поэтому обычная форма выражения химических анализов природных вод в виде простых ионов (Na^+, Cl^-, SO_4^{2-} и т. д.), как правило, не отражает реального ионного состава воды.

Константа равновесия реакции и формы нахождения элементов в растворах. Для каждой обратимой реакции может быть определена константа равновесия K, не зависящая от активных концентраций реагирующих веществ и меняющаяся только с изменением температуры и давле-

ния. Например, для реакции образованию флюорита из ионов Ca^{2+} и F^- константа равновесия при 25°С и давлении 10^5 Па

$$K = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 10^{-9,8}. \quad (5.1)$$

В стандартных условиях равновесие реакции диссоциации комплексного иона трикарбонатуранила выражается следующим уравнением: $(UO_2(CO_3)_3)^{4-} \rightleftarrows UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-}$, константа устойчивости комплекса которого

$$K = \frac{[UO_2(CO_3)_3^{4-}]}{[UO_2^{2+}][CO_3^{2-}]^3} = 10^{18,9}. \quad (5.2)$$

Эта величина свидетельствует об устойчивости данного комплекса и ничтожном количестве ионов UO_2^{2+} в растворе.

Константы равновесия вычисляются различными методами, их величины приводятся в справочниках. Зная константы нескольких реакций, можно составить систему уравнений и определить, в каких формах данный элемент находится в изучаемой природной воде.

Много внимания привлекает вопрос о формах нахождения металлов в гидротермальных растворах. Особое значение придается различным растворимым комплексам, состав которых устанавливается на основе термодинамических расчетов и экспериментов, изучения газово-жидких включений, анализа формул минералов (рис. 5.1 и 5.2).

Среди лигандов большое значение придается Cl^-, так как многие гидротермы имеют хлоридный состав. Хлор-ион образует растворимые комплексы с большинством металлов — Hg, Zn, Pb, Ba и т. д. (типа $MeCl^+$). К другим лигандам, имеющим важное значение в гидротермах, относятся HS^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, F^-, OH^-. Термодинамические расчеты показывают, что при высоких температурах устойчивы многие гидрокомплексы типа $Zn(OH)^+$, $Pb(OH)^+$, $(BeOHF)^0$, $[Be(OH)_2F]^-$, $Zn(OH)_3^-$, $Pb(OH)_3^-$, $Zn \times (OH)_4F_2^-$ и др.

В. Л. Барсуков (1974) показал большое значение в переносе олова фтор-гидроксильных комплексов типа $Sn(F, OH)_6^{2-}$, устойчивых в щелочных растворах с pH 8—11. Отмечалась также роль гидросульфидных (например, $PbHS^+$, $Pb(HS)_2^0$, $Pb(HS)_3^-$) и других комплексов (Na_2MoS_4, $Zn \cdot nH_2S$, HgS_2Na_2S и т. д.).

В грейзеновом процессе, по Ф. В. Барабанову, вольфрам мигрирует в кислых растворах в форме полимерных ионов и гетерополикислот типа $H_4[Si(W_3O_{10})_4]^0$, которые при повышении pH распадаются на SiO_4^{4-} и WO_4^{2-}. По О. В. Брызгалину, в гидротермальных растворах вольфрам может мигрировать и в форме $[WO_2F_4]^{2-}$. Широко распространены в гид-

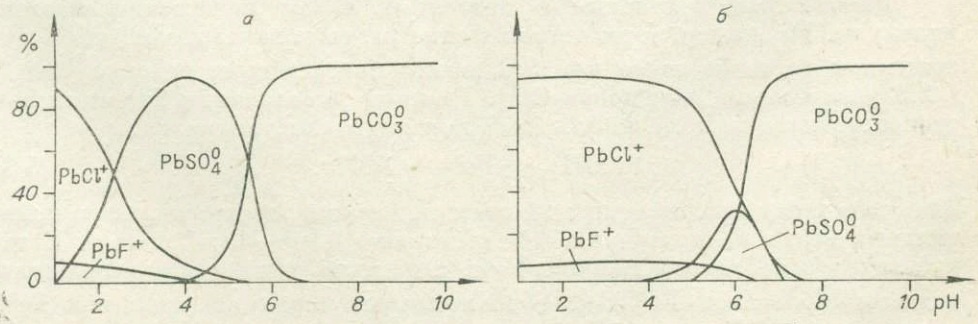


Рис. 5.1. Соотношение между комплексными ионами свинца в растворах, не содержащих H_2S, в зависимости от pH при 150°С (*а*) и 300°С (*б*) (по Н. Н. Барановой).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	O
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B											6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Jr	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

1 2

Рис. 5.2. Преобладающая устойчивость фторидных (*1*) и хлоридных (*2*) комплексов в геохимических процессах [Щербина, 1972].

ротермальных растворах карбонатные комплексы металлов, устойчивые благодаря огромному содержанию CO_2 в водах.

Анализ газово-жидких включений минералов на урановых месторождениях, изучение парагенезиса элементов и минералов в рудах, термодинамические расчеты показали, что в рудоносных гидротермальных растворах уран находится в шестивалентном состоянии преимущественно в виде комплексов типа $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[UO_2CO_3]^0$, $[UO_2OH]^+$, $[UO_2(OH)_2]^0$. Примечательно, что и для вод зоны гипергенеза также наиболее характерны уранилкарбонатные комплексы (хотя и несколько иного состава).

Широко распространены в подземных водах недиссоциированные молекулы. Например, термодинамические расчеты показывают, что в насыщенном растворе гипса при 5°С недиссоциированных молекул $CaSO_4^0$ в 2,5 раза больше, чем ионов Ca^{2+}. Реакцию диссоциации гидроокислов трехвалентного железа обычно изображают в следующем виде:

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-. \qquad (5.3)$$

Зная константу диссоциации этой реакции, можно рассчитать, что в нейтральных водах концентрация Fe^{3+} составляет 10^{-16}—10^{-18} моль/л. В таких водах преобладают не ионы Fe^{3+}, а истинно растворенные молекулы недиссоциированной $Fe(OH)_3^0$. В нейтральных водах на один ион Fe^{3+} приходится $3 \cdot 10^5$ ионов $[Fe(OH)]^{2+}$, $6 \cdot 10^2$ ионов $[Fe(OH)_2]^+$ и $9 \cdot 10^6$ $[Fe(OH)_3]^0$. Истинно растворенные недиссоциированные гидроокислы являются, вероятно, одной из важнейших форм миграции многих металлов.

Миграция металлов в органо-минеральной форме имеет большое геохимическое значение. Например, в зоне гипергенеза минеральные формы золота малоподвижны, а в органо-минеральной форме этот благородный металл мигрирует. Органические вещества растворены и в термальных водах (в термальных хлоридно-сульфатных водах Камчатки Cu, Zn, Au и другие металлы мигрируют в составе органических комплексов). Исследователи гидротермальных растворов и руд этой форме переноса элементов придают важное значение. На многих гидротермальных месторождениях установлены битумы, в том числе и рудоносные.

Наконец, для части подземных вод характерна и миграция вещества в коллоидном состоянии (особенно для зоны гипергенеза). В районах с влажным климатом большая часть железа, алюминия, марганца, мышьяка, циркония, молибдена, титана, ванадия, хрома, тория и ряда других элементов мигрирует в коллоидной форме. Медь, свинец, цинк, никель, кобальт, олово также частично мигрируют в коллоидной форме. Из коллоидных растворов (золей) эти элементы осаждаются, входя в состав богатых водой студенистых осадков — гелей. Гели образуются и при осаждении элементов из истинных растворов.

Согласно В. В. Добровольскому (1966), в зоне гипергенеза коллоидные минералы метасоматически замещают полевые шпаты и другие обломочные материалы. Особенно характерен этот гипергенный метасоматоз для гумидных районов, где коллоидные гидроокислы железа и марганца замещают глинистые минералы, обломочные силикаты и алюмосиликаты, а местами и кварц.

При гипергенном метасоматозе часть замещаемых веществ поглощается коллоидами, образуя различные примеси (SiO_2, Al_2O_3 и др.), а часть переходит в подземные и поверхностные воды. Таким образом, этот механизм играет определенную роль в гипергенной миграции — за счет метасоматоза выносится значительное количество элементов.

Коллоидные явления характерны и для термальных вод. В коллоидной форме, например, мигрируют органические вещества битумного типа (эмульсии), некоторые минеральные соединения. Предполагается возможность полимеризации ионов SiO_4^{4-} с образованием коллоидных растворов. Известны современные термальные сероводородные хлоридные рассолы, представляющие собой золи коллоидного моносульфида железа.

5.2. ПОДВИЖНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ. КЛАССЫ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ

Интенсивность водной миграции. Работу миграции химических элементов, как и всякую другую, можно выражать через произведение экстенсивных и интенсивных параметров. Интенсивность миграции P_x может быть выражена с помощью особого уравнения, которое было выведено А. И. Перельманом в 1941 г.

Допустим, что в изучаемой системе вода — порода количество атомов элемента «х» измеряется величиной b_x, причем за промежуток времени dt мигрировало db_x атомов. Очевидно, скорость миграции будет определяться величиной $\frac{db_x}{dt}$. Однако данная величина еще не характеризует интенсивность миграции, так как не учитывает общей массы атомов элемента х(b_x). Если разделить скорость $\frac{db_x}{dt}$ на b_x, то и получится интенсивность миграции элементов «х» в данной системе — P_x:

$$P_x = \frac{1}{b_x} \cdot \frac{db_x}{dt}. \qquad (5.4)$$

При процессах выноса элементов (эмиграции) P_x представляет собой количество элементов «х», перешедшее в подвижное состояние (например, из горных пород в воды) за единицу времени в расчете на единицу массы вещества элемента, содержащегося в системе (породе): интенсивность эмиграции (P_x) — это скорость выщелачивания 1 г вещества данного элемента.

Величину $\frac{db_x}{b_x}$ можно рассматривать как самостоятельную бесконечно малую величину и обозначить dU. Тогда формула интенсивности миграции примет более простой вид:

$$P_x = \frac{dU}{dt}. \tag{5.5}$$

Отсюда получаем

$$dU = P_x \cdot dt, \tag{5.6}$$

т. е. dU — это произведение интенсивности миграции на бесконечно малый промежуток времени dt, в течение которого интенсивность сохраняет значение P_x; dU можно назвать элементарным импульсом миграции, U — импульсом миграции. Он представляет собой сумму элементарных импульсов миграции за промежуток времени $t_2 - t_1$:

$$U = \int_{t_1}^{t_2} P_x \cdot dt. \tag{5.7}$$

Для определения U необходимо знать зависимость интенсивности миграции P_x от времени, которая в большинстве случаев не известна. Однако если принять, что в изучаемом процессе интенсивность миграции постоянна ($P_x = \text{const}$), то уравнение интегрируется и принимает вид:

$$U = P_x\ (t_2 - t_1). \tag{5.8}$$

Отсюда

$$P_x = \frac{U}{t_2 - t_1} \tag{5.9}$$

или, принимая $t_1 = 0$,

$$P_x = \frac{U}{t}. \tag{5.10}$$

Напомним, что

$$dU = \frac{dB}{B} \text{ и} \tag{5.11}$$

$$U = \int_{B_1}^{B_2} \frac{dB}{B}, \tag{5.12}$$

или

$$U = \ln \frac{B_2}{B_1}. \tag{5.13}$$

Преобразование формулы (5.13) дает:

$$B_2 = B_1 e^U = B_1 e^{P_x(t_2 - t_1)}, \tag{5.14}$$

где B_1 — содержание элемента «х» в системе до начала изучаемого процесса в момент времени t_1; B_2 — количество элемента «х» в системе к моменту времени t_2.

Зависимость количества элемента «х» в системе от времени в данном случае передается экспонентой (рис. 5.3), которую можно использовать для приблизительного расчета интенсивности миграции элементов.

Время миграции $(t_2 - t_1)$ одинаково для всех элементов исследуемой системы, в связи с чем для элементов «x» и «y» можно написать:

$$\frac{P_x}{P_y} = \frac{U_x}{U_y}. \qquad (5.15)$$

Следовательно, для конкретной системы можно рассчитать интенсивность миграции элемента «x» относительно элемента «y».

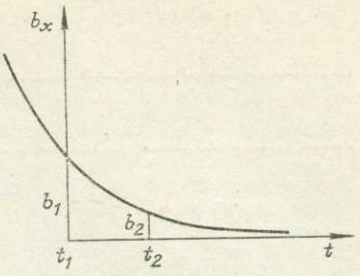


Рис. 5.3. Изменение содержания элемента x в системе при постоянной величине интенсивности миграции P_x.

Уравнение интенсивности миграции применимо и для характеристики иммиграции — поступления химического элемента в систему, его концентрации, в частности рудообразования. P_x при этом приобретает положительное значение, так как $B_2 > B_1$[1].

Отношение B_2/B_1 в этом случае ориентировочно представляет собой кларк концентрации элемента «x» (КК). Поэтому для процессов концентрации импульс миграции равен натуральному логарифму кларка концентрации, а интенсивность концентрации (в том числе рудообразования) — логарифму кларка концентрации, деленному на время рудообразования:

$$P_x = \frac{U}{t} = \frac{\ln KK}{t}. \qquad (5.16)$$

Величина $\frac{\ln KK}{t}$ является также интенсивностью рудообразования. Рассмотрим, например, интенсивность миграции меди при образовании ее месторождения, принимая, что рудоносные растворы внедрились в породы с кларковым содержанием металла — $4.5 \cdot 10^{-3}\%$ (B_1). Допустим, что содержание меди в руде достигает 2% (B_2). Импульс миграции U равен 5,98, т. е. составляет величину, близкую по абсолютному значению для коры выветривания, но, конечно, обратную по знаку. Если принять, что по времени рудообразование и выветривание близки, то интенсивность миграции в обоих процессах совпадает.

Кларки концентрации. Отношение содержания элемента в данной системе к его кларку в земной коре В. И. Вернадский в 1937 г. предложил именовать кларком концентрации (КК). При расчете КК за основу берется среднее арифметическое в случае нормального закона или среднее геометрическое при логнормальном распределении. Следует также определять пределы колебания КК. При неизвестном законе распределения практически приходится оперировать средним арифметическим.

С помощью КК содержание элемента в системе выражается в единицах кларков. Во многих случаях этот способ имеет преимущества по сравнению с весовыми процентами и другими способами выражения результатов анализов. Если КК элемента меньше 1, то для повышения контрастности распределения рационально пользоваться величиной, обратной КК, — кларком рассеяния (КР), представляющим собой отношение кларка элемента в литосфере к его содержанию в данной системе.

Распределение элемента в различных системах можно показывать на графиках, отображающих их статистические параметры. Часто необходимо сравнивать распределение элементов «x», «y», «z» и т. д. в разных системах. Различия в кларках в этом случае затрудняют оценку миграции, в связи с чем рационально сравнивать отношение кларков концент-

[1] Напомним, что все построения предполагают постоянство интенсивности миграции (независимость P от времени).

Таблица 5.1

Кларки концентрации бария

Системы	КК	КК Ba / КК Sr	КК Ba / КК Ca	КК Ba / КК K
Глины и сланцы	1,2	0,9	1,5	1,8
Живое вещество	0,046	0,76	0,27	0,38
Почвы	0,7	—	15	1,4
Гидросфера	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0013	0,0023	0,002
Пелагические илы				
известковистые	2	0,6	—	4
глинистые	3	1,5	—	2,7
кремнистые	1,5	2	—	2,5
Fe—Mn-конкреции океанического дна	2,7	1,2	3—4	9
Воды гумидных ландшафтов	$n \cdot 10^{-4}$—$n \cdot 10^{-5}$	n—0,n	0,n	1(?)
Глубинные рассолы артезианских бассейнов	0,n—0,0n	0,n—0,0n	0,n—0,0n	1(?)
Воды зоны интенсивного водообмена в аридных районах	$n \cdot 10^{-5}$	0,00n	—	—

рации — $КК_x/КК_y$, $КК_x/КК_z$ и т. д. Например, в табл. 5.1 приведены кларки концентрации бария в производных биосферы.

Анализ кларков концентрации выявляет характерные особенности бария:

1. Организмы концентрируют барий меньше, чем стронций, калий, кальций.

2. Барий — слабый водный мигрант. Его способность концентрироваться в морской воде намного ниже, чем у стронция, кальция, калия. Барий соответственно сильнее накапливается в пелагических илах (кроме известковистых), глинах и сланцах.

3. Из почв барий выносится слабее стронция, кальция и калия.

4. В глубинных рассолах артезианских бассейнов (и иловых водах морей?) барий накапливается значительно слабее кальция и стронция, но примерно так же, как калий.

Ведущие элементы, принцип подвижных компонентов. Условия миграции химических элементов в определенной системе подземных вод определяются небольшим числом химических элементов, ионов и соединений, которые могут быть названы ведущими. Например, геохимия гидротермальных систем во многом зависит от поведения серы, кремнезема, фтора, хлора, углекислого газа, водородного и гидроксильного ионов. Геохимическое своеобразие подземных рассолов определяется хлором, натрием, кальцием и небольшим числом других элементов. В грунтовых водах ведущими являются HCO_3^-, Mg^{2+}, H^+ и т. д. Химические элементы с низкими кларками не могут быть ведущими — они вынуждены мигрировать в той обстановке, которую создают ведущие элементы. Различия в кларках определяют ведущую роль серы, натрия и второстепенную — теллура, рубидия, лития, цезия и т. д.

Но ведущее значение элемента зависит не только от кларка, важно, чтобы элемент мигрировал и накапливался в данной системе. Распространенные, но слабомигрирующие элементы не являются ведущими (например, алюминий в большинстве систем земной коры и др.). Один и тот же элемент в разных системах может быть и ведущим, и второстепенным. Например, железо имеет ведущее значение во многих гидротермальных системах, но его роль невелика в грунтовых водах степей и пустынь. Наконец, если элемент энергично мигрирует, но не накапливается, он также не является ведущим. Так, натрий и хлор энергично мигрируют в кислой коре выветривания, но они там не являются ведущими. Только в рассо-

лах, где они и мигрируют, и накапливаются, данные элементы становятся ведущими.

Из сказанного следует принцип *подвижных компонентов: геохимическая особенность системы подземных вод определяется ведущими элементами, т. е. элементами с высокими кларками, наиболее активно мигрирующими и накапливающимися.*

Парагенные и запрещенные ассоциации элементов. Под парагенезисом химических элементов понимают их совместную концентрацию, обусловленную единым процессом. Парагенная ассоциация элементов может быть как одновременной, так и неодновременной, связанной, например, с последовательным осаждением элементов в процессе постепенного охлаждения раствора. Понятие о парагенезисе элементов ввел в 1909 г. В. И. Вернадский. В дальнейшем парагенезису уделялось много внимания в трудах В. М. Гольдшмидта (на кристаллохимической основе), А. Е. Ферсмана (с использованием геоэнергетики), А. А. Саукова (1966), В. В. Щербины (1972) и других геохимиков. Элементы, входящие в парагенную ассоциацию, А. С. Уклонский предложил именовать параэлементами. Чисто пространственную ассоциацию элементов и минералов, не связанную генетически, В. И. Лебедев называет парастерезисом.

Кроме парагенных различают запрещенные ассоциации элементов (отрицательный парагенезис), т. е. ассоциации, невозможные в земной коре или данной системе. Это понятие относится и к подземным водам (например, уран и сероводород). Примером отрицательного парагенезиса минералов служат нефелин и кварц, а элементов — никель и барий (в минералах), хром и уран в рудах, медь и марганец (в осадочных формациях) и т. д.

Разнообразие миграции, способность к минералообразованию. Показателями разнообразия миграции элемента служат число его минералов, число генетических типов рудных месторождений, число геохимических барьеров, на которых он концентрируется и т. д. Так, например, сравнивая миграцию двух анионогенных элементов с близкими кларками — хлора и серы, нетрудно убедиться, что сера мигрирует разнообразнее. Это находит выражение в большем числе минералов у серы (385 против 98 у хлора), большей роли биогенной миграции, большем числе генетических типов месторождений и т. д.

Разнообразие миграции зависит от химических свойств элемента и его кларка. Для химически сходных элементов разнообразие миграции уменьшается с уменьшением кларка (у цезия меньше, чем у натрия, у селена меньше, чем у серы, и т. д.).

С уменьшением кларков уменьшается активная концентрация элементов (конечно, при сходных химических свойствах), труднее достигается произведение растворимости и выпадение самостоятельной твердой фазы из подземных вод. Так, высокие кларки Ca, Mg, Sr, Na определяют большие их концентрации в подземных водах и возможность осаждения в результате испарения вод. Малые кларки лития, цезия определяют столь низкие концентрации в водах, что осаждение и минералообразование данных металлов в процессе испарения не могут осуществиться. Поэтому мы знаем минералы-эвапориты у натрия, магния, кальция, стронция и не знаем у цезия. Отметим, что по химическим свойствам и интенсивности миграции цезий вполне мог бы концентрироваться при испарении аналогично натрию и магнию.

Вторичные минералы урана — элемента со сравнительно низким кларком ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$%) — встречаются на урановых месторождениях, где содержание данного металла в подземных водах высокое ($n \cdot 10^{-4}$—$n \cdot 10^{-3}$ г/л и более). Только там обнаруживаются фосфаты, арсенаты, молибдаты, ванадаты, сульфаты, карбонаты уранила. Напротив, для элементов с еще более низкими кларками, например рения ($7 \cdot 10^{-8}$%), минералы вообще

не характерны (несмотря на некоторые общие черты миграции с ураном).

В группе щелочноземельных металлов растворимость сульфатов уменьшается с ростом порядкового номера — наименее растворим $RaSO_4$. Вместе с тем в природе известны сульфаты Ca, Mg, Sr, Ba, но не известны сульфаты радия. Причина заключается в чрезвычайно малом кларке радия (около $2 \cdot 10^{-10}$%), определяющем его низкое содержание в водах ($n \cdot 10^{-11}$ г/л), исключающее достижение произведения растворимости для $RaSO_4$ и образование самостоятельного минерала. Итак, изучая геохимию природных процессов, всегда следует учитывать неодинаковую распространенность химических элементов в земной коре — различия в кларках.

Принцип торможения химических реакций. Различия в кларках определяют нестехиометричность большинства процессов водной миграции. Поэтому, рассматривая поведение химического элемента (иона, молекулы) в конкретной подземной воде, можно наметить два противоположных условия.

Данный компонент может быть избыточным относительно других, способных вступать с ним в реакцию. В этом случае его достаточно для реализации всех возможных реакций и даже после завершения их он остается в некотором количестве. На земной поверхности, например, избыточен свободный кислород, так как реакция окисления не лимитируется его содержанием. В водоносных горизонтах избыточна вода (она не лимитирует реакцию гидратации). В некоторых подземных водах избыточны H_2S, CO_2, SiO_2 и т. д. Избыточны в основном элементы с высокими кларками, способные давать газообразные и растворимые соединения.

Значительно шире распространен дефицит элементов, при котором их содержание в системе не обеспечивает реализации всех термодинамически возможных реакций. Дефицитными являются почти все редкие элементы, а также многие распространенные. Например, свободный кислород дефицитен в земных глубинах, где реализуются далеко не все реакции окисления. В подземных водах местами дефицитны H_2S, CO_2 и другие реагенты.

Практически в любой подземной воде наблюдается дефицит реагентов. Поэтому здесь протекают далеко не все теоретически возможные по качественному составу реагентов реакции. В действительности реализуются лишь те реакции, для которых характерно максимальное химическое сродство (ΔZ). В зоне гипергенеза, где величина энтропийного фактора $T\Delta S$ мала,— это часто реакции с небольшим тепловым эффектом.

Отсюда следует сформулированный автором в 1941 г. *принцип торможения химических реакций*: если в системе один из реагентов присутствует в количестве, недостаточном для реализации всех возможных реакций, то реализуются лишь те из них, для которых характерно максимальное химическое сродство. Эти реакции, расходуя «на себя» дефицитные реагенты, будут препятствовать реализации других реакций — с меньшим сродством, а в ряде случаев и с меньшим тепловым эффектом.

Для труднорастворимых соединений химическое сродство часто симбатно произведению растворимости (ПР), в связи с чем из всех возможных реакций осаждения минералов из вод в первую очередь будут протекать те, для которых характерна наименьшая величина ПР.

Дефицитные реагенты, как правило, поступают в подземные воды извне, в связи с чем общее их количество может быть весьма значительным. Однако в каждый момент они будут дефицитны, что и обеспечит действие «принципа торможения».

Принцип торможения давно уже применяется в лабораторной практике при так называемом дробном осаждении. В подземных водах полного расходования ионов может не быть в связи с их постоянным поступле-

нием извне в условиях стационарного процесса, например за счет притока новых порций подземных вод. Поэтому динамическая обстановка подземных вод создает более благоприятные условия для проявления принципа торможения, чем обстановка дробного осаждения в лаборатории.

Дефицит реагентов определяет особенности многих процессов водной миграции, их отличие от лабораторных реакций. Некоторые парагенные ассоциации элементов в рудах, вероятно, связаны с действием этого принципа.

Коэффициент водной миграции (K_x). Этот коэффициент равен отношению содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в водовмещающих породах или к кларку литосферы [Перельман, 1975]:

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}, \qquad (5.17)$$

где m_x — содержание элемента «х» в воде, г/л; a — минерализация воды, г/л; n_x — процентное содержание элемента «х» в водовмещающих породах или в литосфере (кларк).

Использование K_x позволяет сравнивать интенсивность миграции и концентрации распространенных и редких элементов. Например, из данных табл. 5.2 следует, что в трещинных водах гранитоидов с минерализацией 0,5 г/л содержится $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ г/л SiO_2, $7 \cdot 10^{-2}$ г/л Ca, $6 \cdot 10^{-3}$ г/л Zn, $4 \cdot 10^{-6}$ г/л Mo и $2 \cdot 10^{-6}$ г/л Cu. Однако из этих данных не следует, что цинк, молибден и медь мигрируют с меньшей интенсивностью, чем кремний и кальций, так как и в горных породах их намного меньше. Определяя коэффициент водной миграции, мы устанавливаем, что цинк мигрирует намного интенсивнее кремния и меди, интенсивность миграции кремния почти такая же, как у молибдена, оба элемента мигрируют несколько слабее цинка, т. е. ряд интенсивности миграции следующий: $Zn \geqslant Ca > Mo \geqslant Cu > Si$.

Б. Б. Полынов (1956) установил ряды интенсивности выноса химических элементов из коры выветривания, которые были дополнены нами (рис. 5.4). Общая тенденция формирования коры выветривания заключается в выносе наиболее подвижных элементов и относительном обогащении ее наименее подвижными, особенно Al, Fe, Ti. Часть химических элементов поступает в кору выветривания с атмосферными осадками. Это особенно относится к хлору и сере — «циклическим элементам». Поэтому интенсивность водной миграции хлора и серы, фтора, брома, йода, определенная с помощью K_x, несколько завышена. Однако внесение поправок на атмосферный привнос не меняет основного вывода: при выветривании интенсивность выноса элементов резко различна, она колеблется на несколько порядков.

Подземные воды часто взаимодействуют с различными горными породами. В этих случаях методически правильно в качестве величины n_x использовать не состав конкретной породы, а кларки литосферы или кларки крупных групп пород (кислых, основных и т. д.). Конечно, полученные величины K_x будут приближенными, однако они дадут правильное представ-

Таблица 5.2

Интенсивность миграции элементов в трещинных водах гранитоидов

Объект анализа и K_x	Si	Ca	Zn	Mo	Cu
Состав гранитоидов (n_x), %	32,0	1,60	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Воды, дренирующие гранитоиды (m_x), г/л	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент миграции (K_x)	0,08	8,7	10	8	0,26

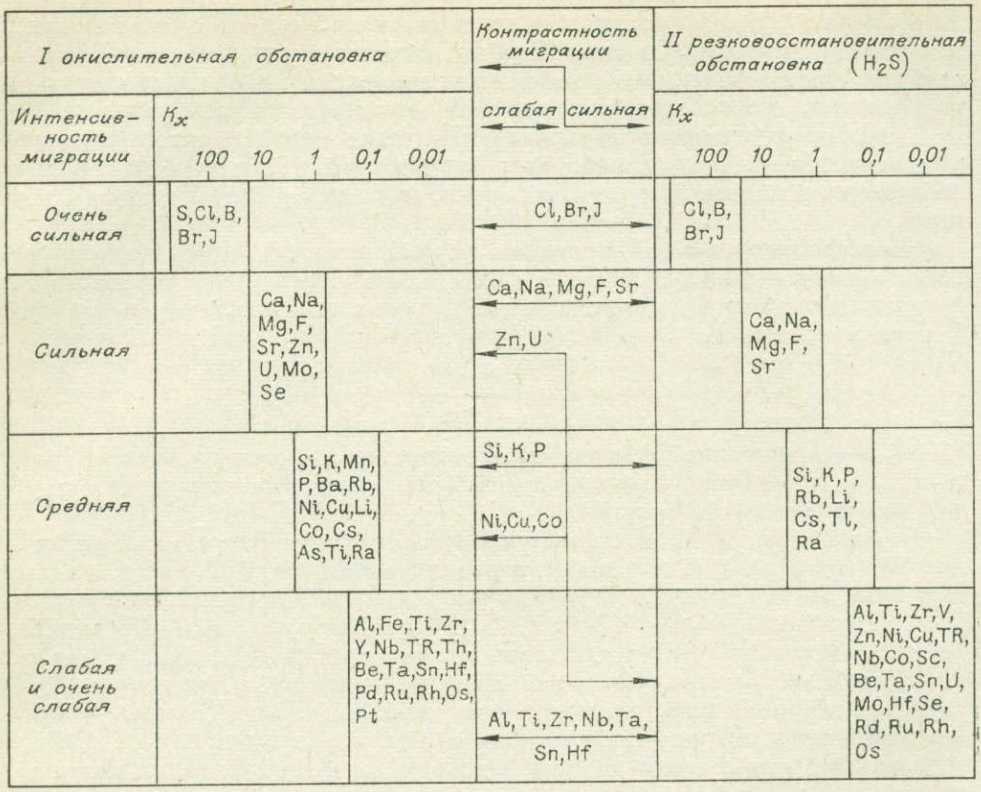


Рис. 5.4. Ряды миграции элементов в окислительной и восстановительной сероводородной обстановках зоны гипергенеза (по А. И. Перельману).

ление о различиях в интенсивности миграции и концентрации отдельных элементов.

Если для вод с активной циркуляцией K_x характеризует интенсивность миграции, то для вод застойных он характеризует интенсивность накопления, так как представляет собой кларк концентрации элементов в минеральном остатке воды. Поэтому K_x можно использовать для определения степени концентрации элементов в глубоких горизонтах подземных вод и т. д. Так, расчеты K_x для горячих рассолов скважины Солтон Си на кларки элементов в литосфере дают следующие ряды интенсивности накопления элементов: $Cl \gg B$, $Ag > Li > Sr > Zn > Na > Ca > K$, $Mn > Pb > Cu > Ba > Fe > Ni > Cr$.

Полученные величины, несмотря на их ориентировочный характер, дают представление об интенсивности накопления элементов в гидротермальных системах. Отметим, что и для вод зоны гипергенеза получаются близкие величины ($K_{Zn} > K_{Pb}$; $K_{Na} > K_K$; $K_{Sr} > K_{Ba}$ и т. д.).

Для многих систем K_x пропорционален интенсивности миграции P_x (5.4). Рассмотрим это на примере коры выветривания, дренируемой речной сетью. В этом случае член уравнения dB/dt можно определить как количество элемента «x», перенесенное реками в течение одного года (ионный сток за один год вполне можно считать величиной, бесконечно малой по сравнению со стоком за все время выветривания и по сравнению с общей массой элемента «x» в породах района). Это позволяет написать уравнения:

$$\frac{db}{dt} = m_x \cdot Q, \qquad (5.18)$$

где m_x — среднее содержание элемента «х» в речной воде, Q — среднегодовой расход реки,

$$B_x = n_x \cdot M, \tag{5.19}$$

где B — общая масса элемента «х» в горных породах, дренируемых рекой; n_x — среднее содержание элемента «х» в породах района; M — общая масса пород.

Проведя подстановку, получим:

$$P_x = \frac{dB_x}{B_x dt} = \frac{m_x Q}{n_x M}. \tag{5.20}$$

Величина Q/M будет общей при определении интенсивности миграции всех элементов данного региона. Поэтому для элементов «х» и «у» можно написать зависимость:

$$\frac{P_x}{P_y} = \frac{m_x n_y}{n_x m_y} = \frac{K_x}{K_y}. \tag{5.21}$$

Коэффициенты водной миграции химических элементов (K_x) в какой-либо системе относятся как интенсивности их миграции (P_x).

В последнее время С. Л. Шварцевым (1978) предложено несколько иное толкование смысла геохимической подвижности элементов и введено понятие коэффициента интенсивности осаждения K_0, который по аналогии с коэффициентом водной миграции определяется как отношение содержания элемента в растворе к его содержанию в продуктах, образованных в результате разрушения водой первичных пород:

$$K_0 = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_0} \tag{5.22}$$

где m_x и a — то же, что и в уравнении (5.17); n_0 — содержание исследуемого элемента в продуктах химического выветривания, %.

Согласно С. Л. Шварцеву, геохимическая подвижность любого элемента определяется результирующим влиянием процессов растворения и образования минералов, т. е. суммой K_0 и K_x:

$$K_п = K_x + K_0, \tag{5.23}$$

где $K_п$ — коэффициент геохимической подвижности.

Окислительно-восстановительные условия вод. В различных обстановках земной коры окисление и восстановление, как правило, протекают при значениях окислительно-восстановительного потенциала, отличных от так называемого нормального потенциала E_0. Эти нестандартные потенциалы Eh отвечают самым различным условиям давления, температуры, реакции (pH) и концентрации. Их можно рассчитать на основе термодинамических уравнений. Хотя конкретные значения Eh сильно отличаются от стандартных E_0, их соотношения для разных элементов нередко выдерживаются. Например, E_0 реакции окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} (+0,771 В) в сильно кислой среде значительно выше, чем E_0 окисления Cu^+ до Cu^{2+} (+0,167 В), т. е. одновалентная медь окисляется «легче» (в менее окислительных условиях), чем двухвалентное железо. В нестандартных условиях, т. е. при различных pH, температуре и концентрации, значения Eh для обеих реакций будут разными, но одновалентная медь будет окисляться легче двухвалентного железа, т. е. при более низком Eh. Поэтому величины стандартных потенциалов (E_0) можно использовать для определения соотношения элементов с различной степенью окисленности.

Так, щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca) обладают низкими величинами стандартных и нестандартных потенциалов (E_0 и Eh), они легко теряют свои валентные электроны (значительно легче водорода), переходят в состояние положительно заряженного катиона. Эти

элементы являются сильными восстановителями, они разлагают воду, выделяя из нее водород.

В условиях земной коры данные элементы легко вступают в химические соединения, и мы не знаем самородных натрия, калия, магния и т. д. Золото, палладий, серебро, напротив, с большим трудом отдают свои валентные электроны (их потенциалы положительные), с трудом вступают в химические соединения и находятся преимущественно в самородном состоянии. Остальные элементы занимают в этом отношении промежуточное положение.

С ростом температуры E_0 существенно изменяется, и в гидротермальных растворах реакции окисления и восстановления протекают при иных значениях потенциалов. Например, если стандартный потенциал окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} при 25° С равен +0,771 в (в сильнокислой среде), то при 50° уже 0,800 В, а при 200° — +0,97 В. Аналогично при 25° потенциал восстановления Cu^{2+} до Cu^{+} равен +0,159 В, а при 200° уже 0,30 В [Наумов и др., 1971]. Следовательно, с повышением температуры расширяется поле существования восстановленных форм элементов (Fe^{2+}, Cu^{+}) за счет окисления (Fe^{3+}, Cu^{2+}).

Данные о Eh природных вод позволяют судить о миграционной способности отдельных элементов, в частности об их концентрации и рассеянии. И наоборот, если установлена миграция хотя бы одного элемента с переменной валентностью, то можно говорить о величине окислительно-восстановительного потенциала вод, а следовательно, и о миграции в них других элементов. Так, низкая величина Eh в северных болотах, в некоторых подземных водах определяет возможность миграции в них железа в форме Fe^{2+}. Напротив, кислородные почвенные и грунтовые воды степей и пустынь неблагоприятны для миграции железа, и последнее в них находится только в форме Fe^{3+}, образующего труднорастворимые минералы.

В природных водах Eh обычно колеблется от + 0,7 до —0,5 В. Поверхностные и грунтовые воды, содержащие свободный кислород, чаще характеризуются более узким интервалом Eh (от +0,150 до +0,700 В). Трещинно-грунтовые воды изверженных пород даже на глубине 250—300 м имеют Eh более 0. Для подземных вод, связанных с битуминозными породами и нефтяными залежами, величина Eh значительно ниже 0 (местами до —0,5 В), в этих условиях развиваются процессы восстановления SO_4^{2-}, Fe^{3+} и других ионов.

Для каждого элемента окислительная и восстановительная среда характеризуется различными величинами Eh. Например, при Eh, равном +0,7 В, окислительная среда восстановительна для трехвалентного железа и окислительна для двухвалентной меди, так как для восстановления последней в кислой среде необходим более низкий Eh.

Окислительно-восстановительные обстановки подземных вод в основном определяются содержанием в воде свободного кислорода, водорода, сероводорода и других газов. Важную роль играют ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-} HS^{-}, H^{+}, OH^{-} и другие, а также молекулы органических веществ.

Все окислительные обстановки характеризуются присутствием в водах свободного кислорода или других сильных окислителей. Железо, марганец, медь, ванадий, сера и другие элементы находятся в высоких степенях окисления (Fe^{3+}, Mn^{4+}, Cu^{2+}, S^{6+} и др.). В зоне окисления сульфидных месторождений в среде с pH 1—2 железо может быть в двухвалентной форме. Таким образом, главный критерий окислительной обстановки — присутствие свободного кислорода в водах. Если свободный кислород отсутствует, то показателем окислительных обстановок является трехвалентное железо.

В земной коре, особенно в зоне гипергенеза, широко распространены неравновесные системы, в которых возможны термодинамически неустойчивые ассоциации окислителей и восстановителей (например, O_2 и H_2S

в некоторых термальных источниках или кислород и органические кислоты в речных водах болотистых низменностей). В этом случае показателем окислительной геохимической обстановки также служит свободный кислород.

Главным критерием восстановительных обстановок служит двухвалентное состояние железа и отсутствие свободного кислорода. Существенны не только низкая величина Eh и наличие Fe^{2+}, но также и присутствие других восстановителей, особенно H_2S и его производных. Если в водах имеется HS^- и S^{2-},то большая группа халькофильных (Cu, Pb, Zn, Ag и т. д.) и сидерофильных (Fe, Ni, Co и т. д.) элементов может осаждаться с образованием нерастворимых сульфидов. Наоборот, при отсутствии H_2S и его производных (HS^-, S^{2-}) многие из названных элементов в кислой среде легко мигрируют. Поэтому выделяют два основных типа восстановительных обстановок: сероводородную и бессероводородную.

Восстановительная сероводородная обстановка характеризуется присутствием в водах H_2S, HS^-, местами S^{2-}. Железо и многие другие металлы часто не мигрируют, так как образуют труднорастворимые сульфиды. Ведущие соединения — сероводород, частично углеводороды. Эта обстановка отмечена преимущественно щелочными условиями, величина Eh часто ниже 0, местами она составляет (—0,5) — (—0,6) В. Сероводородная обстановка характерна как для артезианских, так и для гидротермальных систем. В последних местами возможна миграция металлов в форме гидросульфидных комплексов.

Восстановительная бессероводородная обстановка характерна для гипергенных и гидротермальных систем. Показателями восстановительной среды здесь служат метан и прочие углеводороды, местами другие растворенные органические соединения, двухвалентное железо, водород. В этой обстановке легко мигрируют многие металлы, часто в форме органических комплексов.

В гидрогеохимии наметилась тенденция по величине Eh классифицировать геохимические обстановки на слабовосстановительную, резковосстановительную (с минимальным Eh) и т. д. [Щербаков, 1968]. Как видим, геохимические различия в пределах восстановительной обстановки не столько связаны с величиной Eh, сколько с природой восстановителя — наличием или отсутствием сероводорода и его производных. При одной и той же величине Eh и pH геохимические условия могут быть резко различными.

Щелочно-кислотные условия вод. Многие катионогенные элементы образуют растворимые соединения в кислых средах и менее растворимые — в нейтральных и щелочных. Степень диссоциации многих кислот также зависит от величины pH, которая в природных водах чаще всего варьирует в пределах 2—10, реже от 0 до 13,5 (см. рис. 1.8).

Для миграции элементов важное значение имеет pH начала выпадения гидроокислов металлов из разбавленных растворов их солей и произведение растворимости гидроокислов. Осаждение гидроокислов обычно заканчивается при величинах pH на 0,5—1,5 единицы выше, чем pH начала осаждения. Поэтому правильнее говорить об интервале pH осаждения, который для Mg^{2+} составляет 10,5—11, для Ni^{2+} 6,7—8, для Al^{3+} 4,1—6,5 и т. д. Осаждаемость металлов зависит от их концентрации в растворе. Например, Al^{3+} при содержании 1 г/л осаждается из раствора с pH 3,6, а при содержании $1 \cdot 10^{-5}$ г/л уже при pH 5,3.

При осаждении металлов могут возникать сравнительно устойчивые коллоидные растворы, что повышает миграционную способность элементов. Существенные коррективы вносятся также сорбцией, образованием комплексных ионов и другими явлениями. Несмотря на это, данные о «pH осаждения» в отдельных случаях объясняют особенности миграции элементов. Например, концентрация Fe^{3+} в воде при $pH < 4$ равна

$2 \cdot 10^{-6}$ г/л, т. е. очень мала. Поэтому катион Fe^{3+} существует лишь в очень кислых водах (зона окисления сульфидных месторождений). При повышении pH до 4 железо осаждается в виде гидроокислов. Al^{3+} также существует только в сильнокислых водах, при pH > 5 его концентрация понижается до $5 \cdot 10^{-5}$ г/л, Co^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Th^{4+}, Zr^{4}, Ti^{4+}, Sc^{3+} существуют только в очень кислых водах. Поэтому данные катионы легко выпадают из подземных вод и имеют низкую миграционную способность. Напротив, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ag^{+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} даже при pH = 7 могут находиться в водах в значительных количествах. Na, K, Ca, Rb, Cs, Sr не образуют гидроокислов в земной коре, и для их осаждения pH вод имеет лишь косвенное значение как фактор, влияющий на сорбцию, растворимость ионов и т. д.

Образование комплексных анионов сильно изменяет условия осаждения многих металлов. Так, pH осаждения гидроокисла уранила $UO_2(OH)_2$ составляет 3,8—6,0 (в зависимости от концентрации урана в растворе). Эти данные как будто исключают возможность миграции урана в водах с pH более 6. Вместе с тем уран в этих водах легко мигрирует, так как образует растворимые карбонатные комплексы, о которых мы уже писали. Для большинства металлов образование комплексных ионов повышает pH осаждения гидроокислов и вообще повышает растворимость.

Классы вод по щелочно-кислотным условиям. По этому параметру можно выделить по крайней мере четыре градации подземных вод: сильнокислые, кислые и слабокислые, нейтральные и слабощелочные, сильнощелочные. Границы этих классов по величине pH колеблются в зависимости от температуры. Для зоны гипергенеза к сильнокислым относятся воды с pH < 3. Такая кислотность обычно обязана окислению пирита и других дисульфидов, приводящему к образованию свободной серной кислоты. В сернокислых водах легко мигрирует большинство металлов, в том числе железо, алюминий, медь, цинк и т. д. В вулканических районах и глубоких горизонтах артезианских бассейнов известны и солянокислые воды. Сильнокислые воды встречаются довольно часто, но на сравнительно небольшом пространстве.

Кислыми и слабокислыми являются воды, pH которых колеблется от 3 до 6,5, их кислотность часто обусловлена процессами разложения органических веществ и поступлением в воды угольной кислоты, фульвокислот, других органических кислот. Если в горных породах мало сильных катионов, то кислотность не может быть полностью нейтрализована и в системе господствует кислая среда (см. гл. 4). В таких водах легко мигрируют металлы в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Слабокислые воды исключительно широко распространены в зоне гипергенеза [Шварцев, 1978]

Нейтральные и слабощелочные воды имеют pH 6,5—8,5. Их реакция часто определяется отношением бикарбоната кальция к его карбонату или же бикарбоната кальция к CO_2. Эта обстановка менее благоприятна для большинства металлов, которые здесь осаждаются в форме нерастворимых гидроокислов, карбонатов и других солей. Анионогенные элементы, напротив, мигрируют сравнительно легко (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se и т. д.). Такие воды особенно характерны для аридных ландшафтов известняков и изверженных пород.

При разложении органических веществ тоже образуются угольная и органические кислоты, но они полностью нейтрализуются $CaCO_3$ и другими минералами кальция, а также Mg, Na, K, которыми богаты почвы и породы.

Сильнощелочные воды с pH > 8,5 обычно обязаны своей реакцией присутствию соды ($NaHCO_3$, реже Na_2CO_3). В щелочных содовых водах легко мигрируют кремнезем, гумус (гуматы натрия образуют коллоидные растворы), алюминий (образующий растворимые алюминаты натрия),

Таблица 5.3

Основные геохимические классы вод по окислительно-востановительным и щелочно-кислотным условиям (арабские цифры — классы вод зоны гипергенеза, римские — гидротермальных систем)

Щелочно-кислотные условия	Окислительно-восстановительные условия		
	окислительные	восстановительные без H_2S	восстановительные с H_2S и его производными
Сильнокислые	1, I. Сильнокислые кислородные	5, V. Сильнокислые	9., IX. Сильнокислые сероводородные
Слабокислые	2, II. Слабокислые кислородные	6, VI. Слабокислые	10. X. Слабокислые сероводородные
Нейтральные и слабощелочные	3, III. Нейтральные и слабощелочные кислородные	7, VII. Нейтральные и слабощелочные	11, IX. Нейтральные и слабощелочные сероводородно-сульфидные
Сильнощелочные	4, IV. Сильнощелочные кислородные	8, VIII. Сильнощелочные	12, XII. Сильнощелочные сероводородно-сульфидные

молибден. Большая группа элементов, образующих труднорастворимые соединения в нейтральной и слабощелочной среде, в содовых водах обладает высокой миграционной способностью, так как в этих условиях возникают комплексные карбонатные растворимые соединения (Cu, Zn, Be, Y, TR иттриевой группы, Sc, Zr и др.).

Для термальных вод градации pH другие, они еще не установлены.

Классы вод по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям. Каждая подземная вода характеризуется определенным сочетанием окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий, как это показано в табл. 5.3. Для каждого из 12 классов вод характерны ассоциации подвижных и «запрещенных» элементов. Так, в сильнощелочных кислородных водах зоны гипергенеза легко мигрируют Na, Li, F, Mo, V, Y, Be, B и многие другие элементы, но эти воды «запрещены» для Fe, Ca, Mg, Ba, Sr.

5.3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Основные типы барьеров. В практическом отношении особенно важны те участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация. Это геохимические барьеры, в основу классификации которых положены виды миграции. Нами выделяются два основных типа геохимических барьеров — природные и техногенные. Природные, в свою очередь, разделяются на три класса: механические барьеры — участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции; физико-химические барьеры — участки резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции. Различают окислительные (А), восстановительные (В и С), щелочные (Д), кислые (Е) и прочие барьеры; биохимические барьеры связаны с уменьшением интенсивности биогенной миграции (угольные залежи, торф, концентрации металлов в гумусовых горизонтах почв и т. д.).

Техногенные геохимические барьеры — результат техногенной миграции. Они также разделяются на три класса — механические, физико-химические и биохимические. Изучение техногенных барьеров приобретает важное значение в связи с охраной подземных вод от загрязнения, добычей полезных ископаемых методом подземного выщелачивания и другими практическими проблемами.

Геохимические барьеры возникают в водоносных горизонтах артезианских бассейнов, гидротермальных растворах гидрогеологических массивов, почвах, корах выветривания и других системах. Поэтому геологические условия формирования барьеров очень разнообразны, но их геохимическая сущность в самых различных частях земной коры нередко одинакова. Так, восстановительный сероводородный барьер известен в морской воде (например, в Черном море), в илах морей, океанов, соленых озер, в солончаковых почвах, подземных водах на участках разрушающихся нефтяных месторождений, в зоне цементации сульфидных руд и т. д.

Размеры барьеров различны, и рационально говорить о макро-, мезо- и микробарьерах. Следовательно, главное значение имеют не абсолютные, а относительные размеры барьеров. Барьер — это граница, переходная область, где одна устойчивая обстановка на сравнительно коротком расстоянии сменяется другой. Например, зона встречи пресных речных вод с морскими в устьях представляет собой геохимический барьер шириной в сотни и тысячи метров, что составляет ничтожную величину по сравнению с пространствами океана и длиной рек (тысячи километров). В почвах мощность отдельных горизонтов обычно измеряется десятками сантиметров, а граница между ними (геохимический барьер) — миллиметрами и сантиметрами (рис. 5.5).

Под градиентом барьера (G) понимается изменение существенных геохимических показателей (m, t, P, Eh, pH, Cx и т. д.) в направлении миграции химических элементов:

$$G = \frac{dm}{dl}, \text{ или } G = \frac{m_1 - m_2}{l}, \tag{5.24}$$

где m_1 — значение данного геохимического показателя до барьера; m_2 — после барьера; l — ширина барьера.

При изучении геохимических барьеров желательно строить функции $m = f(l)$ и устанавливать тип кривой.

Контрастность барьера S характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера:

$$S = \frac{m_1}{m_2}. \tag{5.25}$$

Интенсивность накопления элемента (например, рудообразования) симатна контрастности и градиенту барьера.

Отметим еще два условия, благоприятствующих рудообразованию на геохимических барьерах:

1. Для рудообразования необходимо, чтобы на барьере из растворов полностью осаждались рудные элементы и почти не осаждались сопутствующие. В противном случае рудный процесс будет «подавлен» большим количеством осаждающихся нерудных элементов, что приведет к разубоживанию руд. Если данное условие соблюдается, то рудообразование в ряде случаев возможно из весьма бедных вод с концентрацией рудных элементов порядка $n \cdot 10^{-5}$ г/л.

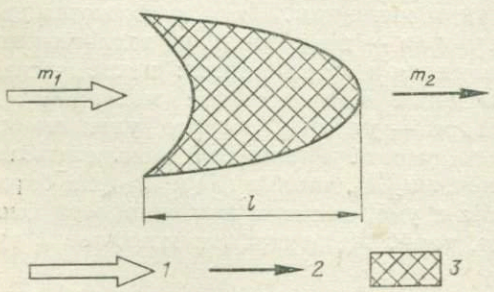


Рис. 5.5. Параметры геохимического барьера.

Направление миграции химических элементов и их концентрация до (*1*) и после барьера (*2*); *3* — область концентрации элементов на барьере (рудные тела, аномалии и др.); m_1 — геохимическая характеристика вод до барьера, m_2 — после барьера; l — длина барьера.

2. Рудообразованию благоприятствует длительность процесса — за геологически длительный промежуток времени на барьерах из бедных вод возможно значительное накопление рудных элементов (конечно, при соблюдении пункта 1).

Для подземных вод наиболее характерны физико-химические барьеры.

При резкой смене восстановительных условий на окислительные возникает окислительный барьер (в частном случае — кислородный). Этот барьер возникает и при смене резковосстановительных условий слабовосстановительными или слабоокислительных — резкоокислительными, т. е. при резком повышении Eh вод.

При резком понижении Eh вод возникают восстановительные барьеры, которые могут быть сероводородными (сульфидными — B) и бессероводородными — C (в зоне гипергенеза они именуются глеевыми).

В результате смены кислых условий щелочными и наоборот в земной коре возникает кислотно-щелочная зональность, а в местах резкого повышения pH формируется щелочной барьер (Д). Он имеет особенно большое значение для концентрации катионогенных элементов, так как интенсивность их миграции в кислой области значительно выше, чем в щелочной. Щелочной барьер может возникнуть и там, где слабощелочная среда сменяется резкощелочной, а также в местах, где сильнокислая среда сменяется слабокислой.

Реже в земной коре при движении вод щелочная среда сменяется кислой. При резком уменьшении pH возникает кислый барьер (E), на котором концентрируются анионогенные элементы Si, Ge, Mo, V и др. Роль этого барьера в рудообразовании и возникновении аномалий меньше, чем щелочного. Кислый барьер также может проявляться в щелочных и кислых условиях — лишь бы понижался pH. Кислые и щелочные барьеры характерны для гипергенных и гидротермальных систем.

Участки концентрации элементов в горных породах и почвах, обязанные испарению, называются испарительным геохимическим барьером (F). Из макроэлементов на нем концентрируются Na, K, Mg, Ca, Cl, C, F, а из микроэлементов — Br, I, Se, U, Mo, Sr и др.

В степях и пустынях при испарении сернокислых вод вблизи зон окисления сульфидных руд в кислых солончаках накапливаются Cu, Zn и другие металлы сульфидных руд, при испарении содовых вод в содовых солончаках — анионогенные элементы «содовой миграции». Накопление катионов, напротив, ослаблено (Ca, Mg и другие «запрещены»).

В степях и пустынях подземные воды нередко разгружаются по разломам, которые отмечены выходами источников, влаголюбивой растительностью, а часто и выцветами солей («разломное засоление»). Если с такими разломами связаны сульфидные месторождения, то их зона окисления («железная шляпа») также подвергается засолению. В результате в железной шляпе накапливаются гипс, легкорастворимые сульфаты и хлориды Sr, Mo, Ag и других микроэлементов.

А. Е. Ферсман отметил, что для испарительной концентрации (галогенеза) характерно накопление элементов с наибольшими радиусами и наименьшей валентностью: Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-. На первых этапах галогенеза осаждаются в основном четные и более высоковалентные ионы (Ca^{2+}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}), а в растворе накапливаются нечетные и маловалентные (Cl^-, Br^-, I^- и т. д.).

Таким образом, по Ферсману, в ходе галогенеза происходит переход от четных элементов к нечетным, от средних порядковых номеров к высшим, от больших кларков к малым, от середины системы Менделеева к ее краям, от больших валентностей к малым.

Сорбционные барьеры (G) возникают на контакте вод с сорбентами. Из вод могут сорбироваться и концентрироваться в глинах и других сорбентах Ca, K, Mg, P, S, Rb, V, Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, U, As, Mo, Hg, Ra и другие элементы.

Сорбционные барьеры очень характерны для контакта глин и песков в водоносных горизонтах и корах выветривания. В гидротермальных системах сорбционные барьеры имеют также важное значение, однако изучены слабее, чем в гипергенезе.

Существенно, что коллоиды сорбируют ионы при их концентрации в водах, не достигающей произведения растворимости. Поэтому за счет сорбции происходит поглощение ионов и молекул из ненасыщенных растворов. Li, Rb, Tl и другие редкие элементы не образуют насыщенных растворов, и для них сорбция является важным путем перехода из раствора в твердую фазу.

За счет сорбции происходит обогащение глин, гидроокислов марганца, гумусовых веществ медью, никелем, кобальтом, барием, цинком, свинцом, ураном, таллием и другими металлами. Поэтому коллоидные минералы богаты примесями, сорбция для них аналогична изоморфизму, который в зоне гипергенеза играет меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах.

При фильтрации растворов, содержащих рудные элементы, через суглинки, глины и другие рыхлые отложения, богатые коллоидами, образуются вторичные сорбционные ореолы рассеяния. При этом концентрация элементов часто не сопровождается образованием рудных минералов. Сорбция зависит от состава глинистых минералов. В минералах каолинитовой группы возможность накопления металлов ограничена. Минералы группы монтмориллонита легко поглощают рудные и другие элементы.

Термодинамические барьеры (Н) возникают в результате изменения основных термодинамических параметров — давления и температуры. Такие барьеры широко распространены в гидротермальных и гипергенных системах.

Термодинамический барьер, например, формируется в местах резкого понижения давления CO_2 в подземных водах, на нем осаждаются кальцит и другие карбонаты. Так образуются кальцитовые гидротермальные жилы, травертины в местах выхода на земную поверхность углекислых источников, кальцитовые горизонты в почвах и осадочных породах и т. д. Понижение давления CO_2 обусловлено различными причинами — тектоническими подвижками и раскрытием полостей на глубине, разгрузкой вод на поверхности и т. д., но геохимическая сущность явления остается одной и той же.

Аналогичен механизм концентрации карбонатов рудных элементов. Так, в Центральном Казахстане на барито-полиметаллическом месторождении Жайрем наблюдаются прожилки церуссита ($PbCO_3$) в зонах неотектонических нарушений, секущих кайнозойские осадочные глины. Последние перекрывают девонские известняки с сульфидами. Предполагается, что при образовании неотектонических разломов по ним поднимались гидрокарбонатные воды, содержащие $Pb(HCO)^0_2$. Высокое содержание CO_2 в водах обязано окислению сульфидных руд на глубине и взаимодействию образующейся H_2SO_4 с вмещающими известняками. В приповерхностной части разломов давление CO_2 понижалось, карбонатное равновесие нарушалось, что и приводило к осаждению свинца: $Pb(HCO_3)_2 \rightleftarrows PbCO_3 + H_2O + CO_2$ [Кудерина, 1973].

Растворимость многих минералов понижается с уменьшением температуры, что также может быть причиной формирования термодинамического барьера. Возникают барьеры и при резком повышении P и T.

Сульфатные и карбонатные барьеры возникают часто при смешении вод разного состава, например в разломах, куда поступают воды из различных водоносных горизонтов. Контакты между водами разного состава представляют собой геохимические барьеры, на которых концентрируются многие элементы. Широко распространены, в частности, сульфатные (J) и карбонатные (К) барьеры, возникающие на контакте глубинных хлоридных рассолов, богатых Са, Сг и Ва, с сульфатно-натриевыми или гидрокарбонатно-натриевыми водами. Эти явления наблюдаются в опущенных крыльях артезианских бассейнов, где близко от поверхности залегают глубинные воды. В ходе обменных реакций из вод осаждаются сульфаты

или карбонаты щелочноземельных металлов. В результате происходит огипсование и кальцитизация, образуются эпигенетические бариты, целестины, стронцианиты. Смешение глубинных хлоридных кальциевых вод с приповерхностными может быть обусловлено также тектоническими поднятиями, миграцией вод по разломам (п-ов Челекен и др.).

Типы концентрации элементов на физико-химических барьерах. Концентрация элементов на этих барьерах зависит, с одной стороны, от класса барьера, а с другой — от вод, поступающих к барьеру. На сочетании этих двух факторов построена систематика типов концентрации элементов, показанная в табл. 5.4. Каждый тип обозначается индексом, включающим символ барьера и класса вод (например, А6, В1). Некоторые сочетания в природе не встречаются, например Е6, В5 (при встрече сильнокислых кислородных вод с кислым барьером элементы не концентрируются). Данная систематика построена по матричному принципу, который «организует мысль» и позволяет выделять новые типы концентраций, еще не установленные в природе, т. е. их прогнозировать.

Воды с окислительной и восстановительной обстановками могут быть слабоокислительными, резкоокислительными, резковосстановительными и т. д. Поэтому из слабоокислительных вод возможна концентрация элементов на резкоокислительном барьере (А1 — А4), из слабовосстановительных — на резковосстановительном (С5, С8).

Для гипергенных систем в табл. 5.4 приведены интервалы pH отдельных классов вод, парагенные и запрещенные ассоциации элементов (рис. 5.6 и 5.7).

Геохимические барьеры гидротермальных систем. В гидротермальных системах барьеры образуются в результате действия различных факторов. Так, среди причин образования гидротермальных руд отмечают важную роль процессов смешения глубинных восходящих гидротермальных растворов с подземными водами верхних структурных этажей. Установлено и много фактов влияния вмещающих пород на рудоотложение.

Интересные общие соображения о роли геохимических барьеров в рудообразовании высказал В. Г. Прохоров (1970): «Вынося и транспортируя огромные массы элементов, гидротермальные растворы переотлагают их в других зонах. Если отложение идет за счет изменения термодинамических

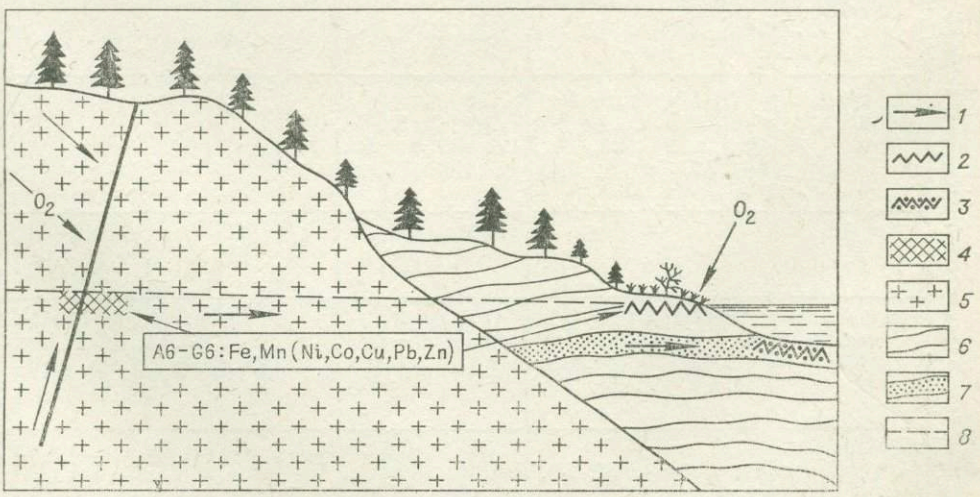


Рис. 5.6. Концентрации рудных элементов типа А6 — G6 на кислородном барьере зоны гипергенеза (по А. И. Перельману).

1 — кислые и нейтральные глеевые воды; *2* — аккумуляция А6 в болоте; *3* — аккумуляция А6 на дне озера; *4* — ожелезнение в зоне разлома; *5* — магматические породы; *6* — осадочные породы; *7* — водоносный горизонт; *8* — уровень подземных вод.

Физико-химические условия	Состав вод, поступающих		
Окислительно-восстановительные	кислородные		
Щелочно-кислотные	I. Сильнокислые	II. Кислые и слабокислые	III. Нейтральные и слабощелочные
Границы pH в зоне гипергенеза	<3	3–6,5	6,5–8,5
	1	2	3
Элементы, подвижные в водах любого состава	Na, K, Rb, Cs		
Парагенная ассоциация	Li, Tl, F, Mg, Ca, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, TR, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, TR, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Li, Tl, Mg, Ca, Sr, Zn, Se, Cr, Mo, W, U, Re
Запрещенная ассоциация	Sr, Ba, Ag, Au, Se, Te, Sb		Ba, Fe, Co, Ni, Pb
Класс геохимического барьера: Кислородный A	**A1** Fe	**A2** Fe, Mn, Co	**A3** Mn
Сульфидный (сероводородный и др.) B	**B1** Tl, Cu, Hg, Pb, **Cd, Bi, Sn, As, Sb,** Mo, W, U	**B2** Tl, Mn Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Cr, Mo, U	**B3** Tl, Cr, Mo, U, Se, Re, V
Глеевый C	**C1** Cu, U, Mo	**C2** Cu, U, Mo	**C3** Cu, Cr, U, Mo, Re, Se V
Щелочной D	**D1** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, TR, Cr, P, As, U	**D2** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, (U)	**D3** —
Кислый E	—	**F2** —	**E3** Si, Mo
Испарительный F	**F1** Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	**F2** —	**F3** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S, Zn, Mo, U, V, Se
Сорбционный G	**G1** Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	**G2** Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb Cu, U, Cl, Br, J, F, S, P, V, Mo, As	**G3** Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, J, F, B, S, P, V, Mo, As)
Термодинамический H	**H1** —	**H2** Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni	**H3** (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb

Таблица 5.4

на геохимических барьерах

к геохимическому барьеру

	глеевые	
IV. Сильнощелочные (содовые)	V. Сильнокислые	VI. Кислые и слабокислые
>8,5	<3	3–6,5
4	5	6
N, Cl, Br, J		
Li, F, B, Zn, Cu, Ag, Be, Al, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, Re, V, Nb	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta
Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Pb		
A4 —	**A5** Fe	**A6** Fe, Mn, Co
B4 Cu, Ag, Zn, Cr, Mo, U, V, As	**B5** Tl, Pb, Cd, Bi, Sn	**B6** Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, U
C4 Cu, Ag, Cr, Mo, U, Re, Se, V, As	**C5** Cu, U, Mo	**C6** Cu, U, Mo
—	**D5** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, TR, Cr, P, As,(U)	**D6** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, TR, Cr, P, As, (U)
E4 (Cu), (Zn), Ag, Be, Al, Ga, Sc, Y, TR, Si, (Ge), Zr, (Ti), Mo, Cr, V	—	**E6** —
F4 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, J, Cu, Zn, Mo, U, Se, V	**F5** Na, K, Pb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	**F6** —
G4 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, (Cl, Br, J, B, F, S, P, V, Mo, As)	**G5** Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	**G6** Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, J, F, S, P, Fe, Mn
H4 Zn, (Cu), (U)	**H5** —	**H6** Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, Fe

Физико-химические условия		Состав вод, поступающих к	
Окислительно-восстановительные	глеевые		
Щелочно-кислотные	VII. Нейтральные и слабощелочные	VIII. Сильнощелочные (содовые)	IX. Сильнокислые
Границы pH в зоне гипергенеза	6,5—8,5	>8,5	<3
	7	8	9
Элементы, подвижные в водах любого состава			Na, K, Rb, Cs,
Парагенная ассоциация	Li, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Hg, Mo, W, U	Li, Tl, F, B, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Se, Ga, Y, Si, Tl, Ge, Zr, Sn, Mo, W, U	Li, Tl, F, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ca, Sc, Y, TR, Ge, Sn, Zr, Th, Cr, P, As
Запрещенная ассоциация	Ba, Fe, Co, Ni, Pb, Ag	Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Ni, Pb	Cu, Hg, Pb, Bi, Sn, As, Sb
Класс геохимического барьера: Кислородный **A**	**A7** (Fe), Mn, Co	**A8** (Mn)	**A9** S, Se, (Fe)
Сульфидный (сероводородный) **B**	**B7** Tl, Fe, Co, Ni, Cn, Zn, Cd, Hg, (Mo), (U)	**B8** Tl, Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, (Fe, Co, Ni, U)	—
Глеевый **C**	**C7** Mo, U	**C8** Mo, U	**C9** —
Щелочной **D**	**D7** Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Co, Ni	—	**D9** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Be, Al, Ga, Y, TR, Cr, P, As
Кислый **E**	**E7** Si, Mo	**E8** (Cu), (Zn), Be, Al, Ga, Sc, Y, TR, Si, Zr, (Ti), Mo	—
Испарительный **F**	**F7** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S, Zn	**F8** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, J, Zn	**F9** Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S
Сорбционный **G**	**G7** Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, J, F, B, S, P)	**G8** Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, (Cl, Br, J, B, F, S, P)	**G9** Al, Sc, Ga, Si, Ge, V, As
Термодинамический **H**	**H7** (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Mn	**H8** Zn, (Cu), (U)	**H9** —

геохимическому барьеру		
сероводородные		
X. Кислые и слабокислые	XI. Нейтральные и слабощелочные	XII. Сильнощелочные (содовые)
3—6,5	6,5—8,5	>8,5
10	11	12
N, Cl, Br, J		
Li, F, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba	S, Se	Li, F, Be, B, Al, Sc, Y, TR, Zr
	F, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag
A10 S, Se	**A11** S, Se	**A12** S, Se
—	—	—
C10 —	**C11** —	**C12** —
D10 Mg, Ca, Sr, Ba	**D11** —	—
E10 —	**E11** Si, Ge	**E12** Be, Al, Ga, Sc, Y, TR, Si, Ge, Zr, (Ti)
F10 —	**F11** Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S	**F12** Li, Na, K, Rb, N, B, F, Cl, Br, J
G10 Sr, Ba, (Cl, Br, J, F, B, S, P)	**G11** Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Bi, J, F, B, S, P)	**G12** Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, J, F, B, P)
H10 Mg, Ca, Sr, Ba	**H11** Mg, Ca, Sr, Ba	**H12**

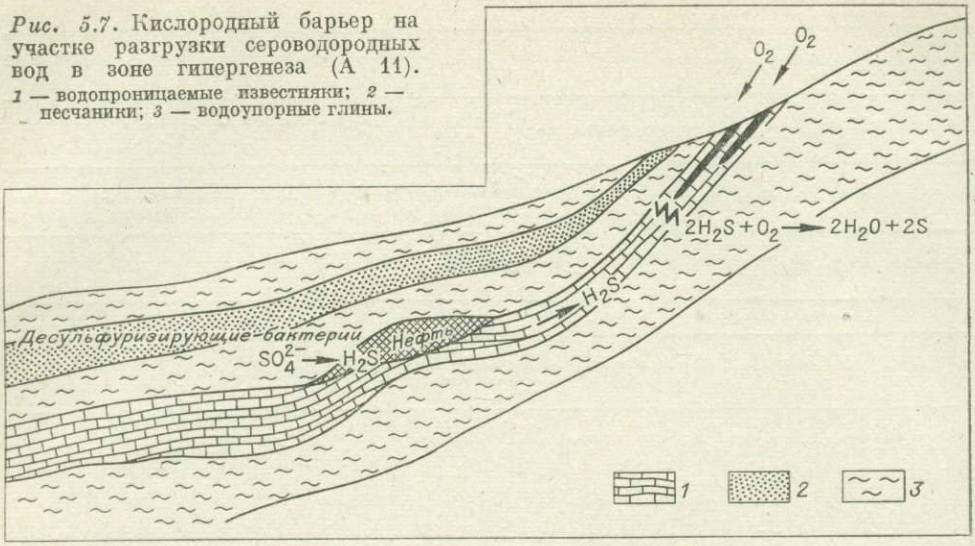


Рис. 5.7. Кислородный барьер на участке разгрузки сероводородных вод в зоне гипергенеза (А 11).
1 — водопроницаемые известняки; *2* — песчаники; *3* — водоупорные глины.

условий (понижение температуры и давления), происходит постепенное выпадение рудных минералов с образованием обширных площадей непромышленных вкрапленников. Если гидротермы встречают участки пород, резко изменяющие химизм растворов или избирательно осаждающие отдельные элементы, т. е. геохимические барьеры, происходит образование месторождений» (с. 141).

Гидротермальные процессы развиваются в широком интервале температур (в сотни градусов) и давлений, в связи с чем в гидротермальных системах большую роль играют термодинамические барьеры (Н). Во многих концепциях гидротермального рудообразования ведущее значение придается понижению температуры (А. Е. Ферсман и др.). В последние годы эти представления оспариваются некоторыми авторами. Отмечается, что образование многих минералов происходит в условиях, близких к изометрическим, что с понижением температуры растворимость соединений может повышаться (например, сульфидов ртути).

Однозначнее решается вопрос о роли давления, уменьшение которого приводит к разрушению растворимых комплексов и осаждению металлов. По Г. Б. Наумову (1959) и А. И. Тугаринову (1972), таков механизм образования низкотемпературных (100—200°С) урановых руд. Изучение газово-жидких включений в рудах показало, что растворы содержали много CO_2, количество которого резко уменьшалось в направлении движения растворов снизу вверх (например, на одном месторождении от 80 до 5 г/л). Уран в таких водах входил в состав растворимых уранил-карбонатных комплексов. При быстром падении давления, обязанном приближению растворов к поверхности, раскрытию трещин и т. д., карбонатное равновесие нарушалось, содержание CO_2 в растворе падало, уранил-карбонатные комплексы разрушались, на термодинамическом барьере осаждались урановая смолка (настуран) и кальцит. Возможно, при этом играли роль и явления восстановления, т. е. барьер был совмещенным — восстановительно-термодинамическим (Н—В). Геологические данные свидетельствуют о том, что подобные месторождения формировались на глубине от 0,5 до 3 км при максимальном давлении $1{,}2 \cdot 10^8$—$7 \cdot 10^7$ Па. При быстром падении внешнего давления (и действии H_2S?) из раствора выпадали и элементы-спутники урана в рудах — свинец (галенит), молибден (молибденит) и др.

В районах современного и молодого вулканизма известны гейзерные азотно-углекислые термы (pH 8—9), содержащие много кремниевой кислоты (сотни миллиграммов на литр). В местах их выхода на земную по-

верхность при интенсивной дегазации осаждается SiO_2, образуются кремнистые туфы (гейзериты — H VII и др.). Эти воды часто связаны с разломами, формируются на больших глубинах (в цоколях вулканов [Щербаков, 1968]).

На о. Новая Британия (архипелаг Бисмарка) в море изливаются горячие источники с pH 2,5—4,0, содержащие много Fe и Zn и не содержащие H_2S. На кислородном барьере здесь также концентрируются гидроокислы железа (A V, A VI). Железистые осадки характерны и для впадин Красного моря, где на подводном кислородном барьере также отлагается ферригидрит.

На фумарольных полях и в кратерных озерах происходит окисление вулканогенного сероводорода в кислой среде. В результате осаждается элементарная сера, образующая крупные «вулканические» месторождения, например, в Японии.

Современные термальные сероводородные барьеры (B) формируются на дне впадин Красного моря, в других морских и океанических впадинах, в районах вулканизма, зонах разломов и т. д. Л. М. Лебедев (1975) подчеркивает, что современные горячие металлоносные рассолы Челекена, Красного моря, Солтон Си содержат мало сульфидной серы. На Челекене, например, она вообще отсутствует. Источники металлов и сульфидной серы, по его мнению, разобщены. Там, где пути их миграции пересекаются, т. е. на сероводородном барьере, формируются сульфидные руды.

Во впадинах Красного моря горячие металлоносные растворы разгружаются на сероводородном барьере с образованием сульфидных осадков. Последние образуют пласт черного цвета, в котором преобладает сфалерит (но есть пирит и халькопирит). За 13—25 тыс. лет здесь образовалась рудная залежь, содержащая более 3 млн. т Zn, 800 тыс. т Cu и 100 тыс. т Pb. Таким образом, это современное рудное месторождение. Аналогичные явления обнаружены в рифтах Абиссинии, на Восточно-Тихоокеанском поднятии, в соленом озере Периэтти-Лэгун (Южная Австралия).

В областях современного вулканизма также существуют сероводородные барьеры. Об этом говорят исследования А. Зотова на фумарольных полях Курильских вулканов. Сульфиды железа здесь образуются при смешении кислых вод, богатых Fe^{2+}, и щелочных терм, содержащих H_2S. В кальдере Узон на Камчатке по разломам разгружаются термальные воды с pH 1—3 и температурой до 90°. Здесь обнаружены реальгар, аурипигмент и антимонит, имеются также пирит, марказит, сфалерит, киноварь, ковеллин, халькозин, барит, опал, гипс, битумы. Изотопный анализ установил биогенную природу сульфидной серы. Осадки по составу близки типичным гидротермальным рудам.

Изотопный анализ серы показал, что сульфидная сера ртутных руд образовалась вблизи мест рудоотложения за счет восстановления сульфатов осадочных пород, ртуть же поступала из глубин, возможно, из мантии по разломам. «В отдельных участках земной коры пути их миграции скрещивались и происходило образование рудных месторождений»,— пишет Н. А. Озерова [Сауков и др., 1972].

В. И. Виноградов (1972), анализируя состав изотопов серы в Северо-Западном Карамазаре (Средняя Азия), установил, что гидротермальные руды содержат здесь сульфидную серу, образующуюся из осадочных сульфатов. Он предполагает, что одной из предпосылок формирования крупных рудных провинций служит распространение в них дорудных отложений осадочных сульфатов.

Важным фактором восстановления в гидротермальных системах, вероятно, служили органические вещества, содержащиеся во вмещающих породах и водах. Контроль гидротермального оруденения графитизацией пород, битумами, углистым органическим веществом установлен на ряде месторождений.

Д. С. Коржинский (1957) наметил три главных типа рудоотложения, обязанных изменению щелочно-кислотных условий: 1) при понижении pH щелочных растворов; 2) при повышении pH кислых растворов; 3) при нейтрализации кислых растворов.

Щелочные барьеры очень характерны для контактов силикатных (особенно кислых) и карбонатных пород. Предполагается, что с этими барьерами связано образование некоторых месторождений бериллия, вольфрама, молибдена, золота. На щелочном, а также термодинамическом барьерах, возможно, отлагались сидеритовые руды.

Таким образом, гидротермальным системам наиболее свойственны термодинамические, сероводородные (сульфидные), щелочные и кислые барьеры.

5.4. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация элементов Менделеева — периодическая система, играющая огромную роль в геохимии.

Однако периодическая система учитывает лишь общие особенности элементов и не характеризует их поведение в любых природных условиях. Это относится и к подземным водам, где родственные по периодической системе элементы ведут себя далеко не одинаково. Все это определяет необходимость особой геохимической классификации элементов.

«Геохимические факторы не были приняты во внимание при построении периодической системы химических элементов. Поэтому геохимическая классификация элементов не может быть заменена их химической классификацией»,— писал В. И. Вернадский.

Для каждой системы подземной гидросферы может быть разработана особая классификация элементов. В этом случае рационально использовать качественные и количественные критерии интенсивности миграции, выделяя элементы, энергично мигрирующие, слабо мигрирующие и т. д. Примером такой классификации являются ряды миграции химических элементов в коре выветривания (см. рис. 5.4).

Гипергенная миграция элементов резко отличается от гипогенной, в связи с чем классификация химических элементов по их поведению в подземных водах зоны гипергенеза существенно отличается от их классификации по поведению в гидротермах. Это диктует необходимость классификации элементов по их поведению в гипергенных процессах. Такая классификация разработана А. И. Перельманом (1972). В ее основу положены формы, интенсивность и контрастность миграции элементов, их способность концентрироваться на геохимических барьерах, давать в природных водах катионы и анионы (рис. 5.8).

ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

Активные (*образуют химические соединения*)

O H C N J

Пассивные (*не образуют химических соединений*)

Ar	He	Ne	Kr	Xe	Rn

ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

Катионогенные элементы — *Анионогенные элементы*

Очень подвижные ($K_x = 10n - 100\ n$)

с постоянной валентностью

Cl Br

с переменной валентностью

S

Подвижные с постоянной валентностью (K_x=n—10n)

Ca Na Mg Sr Ra

F B

Слабоподвижные (K_x=0, n—n)

с постоянной валентностью

K Ba Rb Li Be Cs

Si P

с переменной валентностью

Tl

Ge Sn Sb As

Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках (K=0, n—n) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке (K_x<0, n). Осаждаются на сероводородном барьере

Хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере

Zn Cu Ni Pb Cd

Мигрируют в кислых и щелочных водах окислительной обстановки

Hg Ag Bi

Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке (K_x=0, n—n) и инертные в восстановительных (глеевой и сероводородной) обстановках, осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах

V Mo Se U Re

→

Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой обстановке (K_x=0, n—n) и инертные в окислительной сероводородной обстановке. Осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах

Fe Mn Co

Малоподвижные в большинстве обстановок (K_x=0, n—0, 0n и менее)

Слабая миграция с органическими комплексами. Частично мигрируют в сильнокислой обстановке

Al	Ti	Cr	Cl	Nd	Y	La	Ga
Th	Sc	Sm	Gd	Dy	Tb	Er	
Tu	Ho	Eu	Lu	Yb	Jn		

Слабая миграция с органическими комплексами. Частично мигрируют в щелочной обстановке

Zr	Nb	Ta	W	Hf
Te				

Не образуют или почти не образуют химических соединений. Характерно самородное состояние

Os | Pd | Ru | Pt | Au | Rh | Jr

(Co) — *биогенное накопление играет существенную роль в истории элемента*

Sn — *биогенное накопление отсутствует или несущественно.*

Рис. 5.8. Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции [Перельман, 1975].

Основным в классификации является разделение на воздушные и водные мигранты. Первые способны мигрировать в газообразном состоянии, в виде летучих соединений. Воздушные мигранты мигрируют и с водными растворами (например, кислород и водород в воде и солях, углерод в виде $Ca(HCO_3)_2$, азот в виде различных нитратов и аммонийных солей). Водные мигранты, как правило, не мигрируют или слабо мигрируют в газообразном состоянии. К ним относятся элементы, мигрирующие в раство-

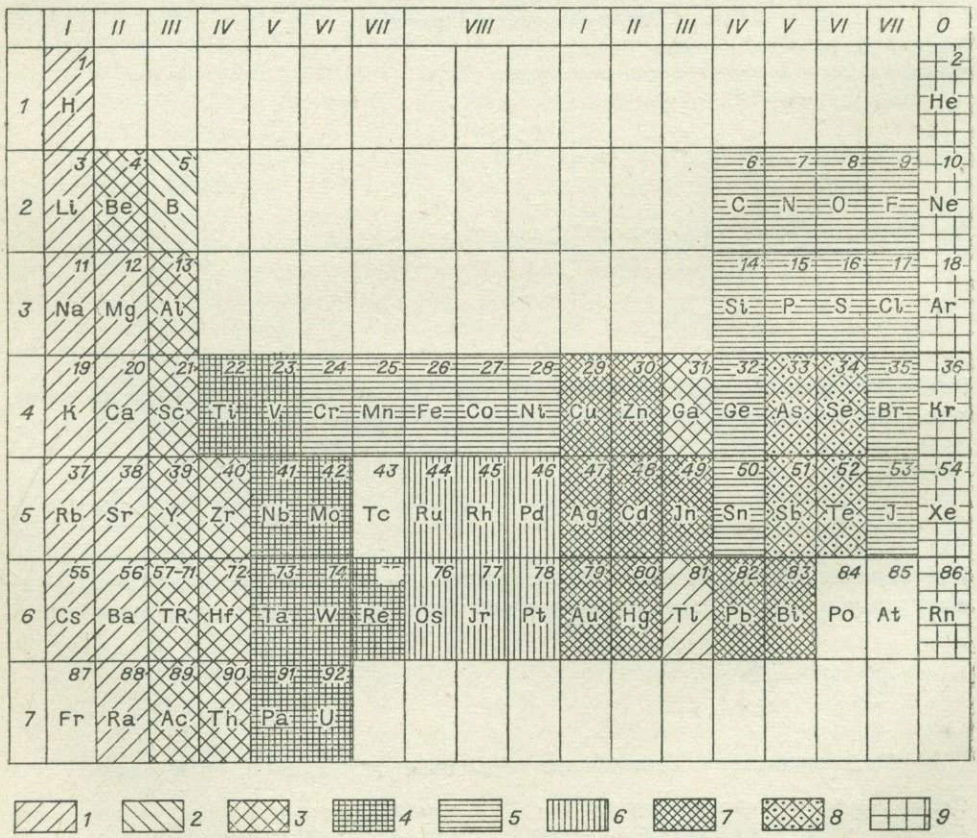


Рис. 5.9. Геохимическая классификация элементов по особенностям миграции в земной коре (по А. И. Перельману).

1 — типичные катионогенные элементы; *2* — типичные анионогенные элементы; *3* — элементы мигрирующие и как катионы, и как анионы с постоянной валентностью (литофильные); *4* — элементы с переменной валентностью, мигрирующие и как катионы, и как анионы (литофильные и сидерофильные); *5* — элементы группы железа; *6* — платина и платиноиды; *7* — халькофильные металлы; *8* — халькофильные неметаллы; *9* — инертные газы.

рах преимущественно в виде ионов, недиссоциированных молекул и коллоидных частиц.

Поведение атомов в подземных водах вомногом определяется их способностью вести себя как катионогенный или анионогенный элемент, менять валентность, литофильностью, халькофильностью и сидерофильностью. На этих принципах построена разработанная нами геохимическая классификация элементов (рис. 5.9). Некоторые выделенные в ней группы совпадают с прежними классификациями. Всего выделяется 9 групп. Группы разделяются на подгруппы. Например, в первой группе — типичных катионогенных элементов — особое место занимают водород, щелочные металлы и таллий, типичные щелочноземельные металлы. Во второй группе достаточно четко обособляются галогены и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

Барсуков В. Л. Основные черты геохимии олова. М.: Наука, 1974. 150 с.

Вернадский В. И. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР. Т. I. 1954. 696 с.; т. II, 1955. 615 с.; т. III, 1959. 508 с.; т. IV, кн. 1, 1959. 624 с.; т. IV, кн. 2, 1960, 651 с.; т. V, 1960. 422 с.

Виноградов В. И. Некоторые особенности геохимии изотопов серы.— В кн.: Геохимия и минералогия серы. М.: Наука, 1972, с. 28—40.

Голева Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 216 с.

Добровольский В. В. Гипергенез четвертичного периода. М.: Недра, 1966. 238 с.

Квятковский Е. М. Литохимические методы поисков эндогенных рудных месторождений. Л.: Недра, 1977. 189 с.

Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1957, № 12, с. 3—12.

Кудерина Л. Д. Эпигенетические процессы в мезозой-кайнозойских отложениях месторождений Атасуйского района.— Изд. АН КазССР. Серия геол., 1973, № 3, с. 17—33.

Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М.: Недра, 1975. 262 с.

Мельников И. В. Физико-химические условия формирования гидротермальных урановых месторождений.— В кн.: Гидротермальные месторождения урана. М.: Недра, 1978, с. 322—352.

Наумов Г. Б. К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах.— Геохимия, 1959, № 1, с. 6—19.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Д. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд. 3-е. М.: Недра, 1968. 332 с.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288 с.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1975. 342 с.

Полынов Б. Б. Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 751 с.

Прохоров В. Г. Геохимические особенности пород, руд и минералов-индикаторов колчеданных месторождений. М.: Наука, 1970. 151 с.

Рафальский Р. П. Физико-химические исследования условий образования урановых руд. М: Атомиздат, 1963. 148 с.

Рехарский В. И. Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М.: Недра, 1973. 268 с.

Сауков А. А. Геохимия. М.: Наука. Изд. 1-е, 1966; изд. 2-е, 1975. 487 с.

Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М.:Наука, 1972. 336 с.

Ферсман А. Е. Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР. Т. I, 1953. 324 с.; т. II, 1955. 354 с.; т. III, 1957, 503 с.; т. IV, 1958. 492 с.; т. V, 1959. 858 с.

Тугаринов А. И. Общая геохимия. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.

Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.

Щербина В. В. Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 296 с.

6. ГЕОХИМИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ЦИКЛА

Формирование состава подземных вод инфильтрационного цикла начинается в атмосфере и продолжается в почвах и горных породах до тех пор, пока вода не окажется в области разгрузки и не покинет горные породы. В соответствии с этим можно выделить четыре этапа формирования состава подземных вод рассматриваемого цикла: атмогенный, биогенный, литогенный и испарительный [Шварцев, 1978].

6.1. АТМОГЕННЫЙ ЭТАП ФОРМИРОВАНИЯ

Несмотря на довольно большое разнообразие химического состава незагрязненных промышленными отходами дождевых и снеговых вод, все же они, как правило, отличаются низкой минерализацией, не превышающей в районах гумидного климата 50, а нередко и 20 мг/л (табл. 6.1). Исключение составляют только некоторые районы морских побережий, где за счет солей, захватываемых с поверхности океанов и морей, минерализация дождевых вод в отдельные периоды года может быть более 100 мг/л. Но особенно сильно общая минерализация атмосферных осадков возрастает в районах с сухим климатом, где она в отдельные периоды года (на ограниченных площадях) может достигать нескольких граммов на литр. Нельзя не учитывать и того обстоятельства, что с каждым годом все более возрастает роль антропогенных факторов, которые резко изменяют состав атмосферных осадков. Выбросы в атмосферу газов, ее запыление, загрязнение разнообразными отходами приводят к образованию различных кис-

Таблица 6.1

Средний состав атмосферных осадков отдельных районов земного шара *

Компонент	Районы СССР						Север Западной Европы	Юго-Восточная Австралия	США	Япония
	избыточного увлажнения	достаточного увлажнения		недостаточного увлажнения	сухие	средневзвешенное				
		Европа	Азия							
pH	5,8	5,9	6,0	6,3	7,1	6,06	5,47	3,0—7,2	4,1—5,8	—
Cl^-	4,1	1,8	1,5	3,7	38,9	3,89	3,47	4,43	0,1—22,6	1,1
SO_4^{2-}	5,0	5,7	4,4	13,6	35,8	7,24	2,19	сл.	0,03—5,3	4,5
HCO_3^-	5,0	5,7	5,6	16,0	53,0	9,13	—	—	—	—
NO_3^-	0,4	0,8	0,7	0,7	0,7	0,60	0,27	—	0,7—4,7	—
Ca^{2+}	0,8	2,0	2,0	6,0	24,2	3,37	1,42	1,2	0,2—6,5	0,94
Mg^{2+}	0,6	0,5	0,2	2,0	3,2	0,7	0,39	0,5	—	0,36
Na^+	3,0	2,4	1,6	4,1	21,2**	3,14	2,05	2,46	0,1—22,3	1,1
K^+	0,5	0,7	0,7	0,8	—	0,64	0,35	0,37	0,07—1,1	0,26
NH_4^+	0,5	0,6	0,8	0,8	0,6	0,68	0,41	—	0,05—2,2	—
Сумма	19,9	20,2	17,4	47,7	177,6	29,5	—	—	—	—

* Таблица составлена по данным В. П. Зверева [Миграция..., 1974] для территории СССР, К. Сугавары [Sugawara, 1967] для территории Японии, Д. Карролла [Carroll, 1962] для территории Европы, США и Австралии.

** Сумма Na+K

лот (H_2SO_4, HNO_3), в ряде случаев щелочей, обогащению вод различными металлами, органическими соединениями и разнообразными солями. В результате возрастает не только общая минерализация осадков, но изменяются их состав, кислотно-щелочные свойства, агрессивность. По имеющимся данным, в настоящее время антропогенное воздействие на состав атмосферных осадков обнаружено не только в промышленно развитых регионах земного шара, но даже в Гренландии и Антарктиде. Все это должно учитываться при изучении химического состава подземных вод.

Часть химических элементов атмосферные осадки заимствуют из океана. В первую очередь к таким относятся натрий, хлор, иод, бром и некоторые другие. Так, по данным Р. А. Дюса и др. [Duce e. a., 1965], атмосферные осадки о. Гавайи у океанического побережья содержат в среднем: хлора 7 мг/л, брома 25 мкг/л, иода 10 мкг/л, а на высоте 2,0—2,5 км 0,3 мг/л, 4,0 и 2,0 мкг/л соответственно. В Западной Европе содержание хлора в атмосферных осадках в непосредственной близости от берегов морей достигает иногда 200—300 мг/л.

С удалением от морских побережий в глубь континентов все большую роль в атмосферных осадках играют вещества терригенного генезиса, поступающие в атмосферу в результате развития и последующего растворения пылеватых частиц почв и горных пород, а в условиях засушливого климата — и легкорастворимых солей. В последнем случае состав осадков является сульфатным или даже хлоридным. В целом основная часть солей, растворенных в атмосферных осадках, даже в условиях гумидного климата имеет не морское, а континентальное происхождение, связанное с растворением эоловой пыли и продуктов техногенной деятельности [Carroll, 1962; Колодяжная, 1963; Дроздова и др., 1964; Посохов, 1968; и др.].

Кроме солей атмосферные осадки содержат растворенные углекислый и инертные газы, азот, кислород (табл. 6.2). При этом в силу различной растворимости отдельных газов соотношение газовых компонентов в растворе отлично от их соотношения в воздухе (табл. 6.3). Часть газов вступает в химическое взаимодействие, образуя новые продукты. Так, CO_2, взаимодействуя с H_2O, образует углекислоту, диссоциация которой приводит к понижению pH и повышению агрессивности выпадающих осадков. Воздушные газы, проникая вместе с водой в горные породы, в значительной мере определяют облик подземной гидросферы. При этом химически активные газы, участвуя в различных химических реакциях, образуют целую цепь разнообразных вторичных продуктов, в то же время инертные газы могут проникать на большие глубины, существенно не меняя своего состояния, и поэтому служат индикаторами генезиса и путей движения подземных вод.

Следует обратить внимание на то, что атмосферные осадки, несмотря на их низкую минерализацию, относительно кислый характер и отсутствие непосредственной связи с горными породами, насыщены гидроокисными

Таблица 6.2

Парциальное давление газов в атмосфере, Па [Миртов, 1961]

Газ	Давление	Газ	Давление	Газ	Давление
N_2	$78{,}1 \cdot 10^3$	He	$5{,}2 \cdot 10^{-1}$	H_2	$5 \cdot 10^{-2}$
O_2	$20{,}9 \cdot 10^3$	CH_4	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	O_3	$(0{,}1—1{,}0) \cdot 10^{-2}$
Ar	$0{,}93 \cdot 10^3$	Kr	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	Xe	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$
H_2O	$(0{,}1—2{,}8) \cdot 10^3$	CO	$(0{,}06—1{,}0) \cdot 10^{-1}$	NO_2	$(0{,}05—2{,}0) \cdot 10^{-3}$
CO_2	$0{,}03 \cdot 10^3$	SO_2	$1 \cdot 10^{-1}$	Rn	$6 \cdot 10^{-15}$
Ne	$1{,}8 \cdot 10^0$	N_2O	$5 \cdot 10^{-2}$		

Таблица 6.3

Состав растворенного в атмосферных осадках воздуха, % [Колодяжная, 1963]

Газ	T осадков, °C					Состав атмосферы, %
	0	5	10	15	20	
CO_2	2,92	2,68	2,46	2,20	2,14	0,03
O_2	33,88	33,97	34,05	34,12	34,17	21,00
N_2	63,20	63,35	63,62	63,62	63,62	78,97

соединениями наиболее сильных элементов-гидролизатов: алюминия, титана, ванадия, железа и др., большая часть которых поэтому может находиться в этих водах только в форме комплексных соединений или тонких механических и аэрозольных микропримесей. Так, атмосферные осадки Японии содержат 110 [Sugawara, 1967], гор Сьерра-Невада 30 [Feth e. a., 1964], Крыма 13,1 мкг/л Al [Беляев, Овсяный, 1969]. В то же время равновесные с гидроокисью Al содержания этого элемента в слабокислых и нейтральных средах (сумма всех неорганических форм) составляют только 1,0—3,0 мкг/л. Аналогичная картина характерна для Ti, Zr и некоторых других элементов-гидролизатов.

Следовательно, уже на стадии атмосферной эволюции природных вод в их составе происходит накопление ряда металлов в таких количествах, которые превышают степень растворимости их гидроокисных соединений. В то же время содержания кремнезема в атмосферных осадках низки и редко превышают 0,5 мг/л, что препятствует образованию глинистых минералов в этих условиях. Другими словами, рассматриваемые воды насыщены гидроокислами ряда элементов-гидролизатов, но не насыщены относительно других природных соединений и поэтому потенциально способны к концентрированию большого количества разнообразных химических элементов.

6.2. БИОГЕННЫЙ ЭТАП ФОРМИРОВАНИЯ

Выпадающие на земную поверхность атмосферные осадки в подавляющем большинстве случаев на пути своего движения прежде всего встречают растения и почвы, играющие важнейшую роль в преобразовании состава воды. Так, дождевая вода, собранная под кронами хвойных деревьев в Швеции, содержала кальция и натрия в 3 раза, а калия в 17 раз больше, чем дождевая вода, собранная на открытых пространствах [Gorham, 1955]. Следовательно, проходя через кроны деревьев, атмосферные осадки уже обогащаются биогенными элементами, сконцентрированными в растениях. Но особенно велико в этом отношении влияние разлагающегося органического вещества, сконцентрированного в почвенных горизонтах.

Атмосферные осадки, богатые кислородом, прежде всего окисляют органическое вещество и обогащаются дополнительными порциями углекислого газа, что ведет к резкому увеличению его парциального давления. Этому же способствуют и дыхательные функции корневых систем. Одновременно часть органического вещества растворяется в подземных водах и обогащает их различными органическими кислотами (гуминовые, фульвокислоты, муравьиная, уксусная и др.), а также продуктами их диссоциации.

По обобщенным данным В. В. Пономаревой (1973), pH лизиметрических вод в профилях подзолистых и дерново-подзолистых почв во все периоды года имеет кислые значения: в среднем 4,5—5,5 при колебаниях от 3,8 до 7,2 (табл. 6.4). Значения pH выше 7,0 наблюдаются редко и только

Таблица 6.4

Химический состав лизиметрических вод подзолистых и дерново-подзолистых почв [Пономарева, Сотникова, 1972], мг/л

Компонент]	Почвы Ленинградской и Калининской областей (по 28—78 анализам)								
	песчаный иллювиально-гумусово-железистый подзол (среднее)				дерново-сильноподзолистая суглинистая почва (среднее)				
	A_0	A_1A_2	A_2	B	A_0	A_1	A_2	A_2B_1	BC_1
pH	4,27	4,6	4,76	5,01	4,06	4,74	4,94	5,91	6,17
$C_{орг}$	30	17	11,5	3,5	66	19,5	30	19	8
N	1,41	0,98	1,13	0,4	2,75	1,35	1,58	0,88	0,5
Кислотность									
органическая	0,42	0,3	0,21	0,12	0,89	0,36	0,35	0,19	0,01
неорганическая	0,14	0,17	0,14	0,16	0,23	0,21	0,26	0,58	1,34
HCO_3^-	7,47	10	8,22	9,13	13,3	18,9	16	27,6	65,9
SO_4^{2-}	13,2	11,6	12,9	13,8	69	33,6	48,9	36,6	29,4
Cl^-	3,51	4,36	3,4	5,28	7,07	6,57	6,96	8,07	8,1
HPO_4^{3-}	0	0	0	0	0,015	0,003	0	0	0
Ca^{2+}	5,5	4,3	4,0	3,8	26,3	8,8	10,2	8,7	16,6
Mg^{2+}	0,97	1	0,84	1,4	8,3	4,5	6,7	6,6	10,7
Na^+	1,67	1,75	1,9	2,3	2,64	2,38	3,09	3,1	7,78
K^+	2,2	1,7	1,0	0,2	13	3,2	4,72	2,55	1,0
Fe^{3+}	2,24*	2,5*	2,86*	5,66*	4,88*	3,64*	5,23*	11,5*	5*
Al^{3+}	1,14	1,04	0,78	1,14	2,01	1,4	1,3	3,61	2,33
SiO_2	7,11	14,3	11,8	15,8	14	15,9	11,6	22	51,7
Сумма	45	52.6	47,8	58,5	160	98,9	115	130	199

* Суммарное железо.

для нижних горизонтов почв на карбонатных породах. Кислотность лизиметрических вод в подстилке обусловлена преимущественно нелетучими органическими кислотами, в нижних горизонтах — углекислотой.

Характерной особенностью лизиметрических вод подзолистых почв наряду с высокой кислотностью является высокая обогащенность их органическим веществом при низкой степени минерализации. Обращают также на себя внимание высокие содержания железа, алюминия и калия, что подтверждает значительную роль разлагающегося органического вещества в обогащении почвенных вод химическими элементами. Это подтверждается, в частности, данными по составу растворов, просочившихся через горизонт лесной подстилки (см. табл. 6.4). Именно в пределах лесной подстилки формируются наиболее кислые и часто наиболее минерализованные воды, обогащенные в первую очередь биогенными элементами: P, K, C, N, S, Ca и др. В таких водах органогенная составляющая всех элементов резко преобладает над минеральной, что приводит к некомпенсированности кислот основаниями и соответственно к формированию кислой среды.

Просачиваясь вниз, кислые растворы взаимодействуют с минеральной частью почв и постепенно подщелачиваются. По этой же причине в них возрастает концентрация кремнезема. В то же время содержания ряда других элементов уменьшаются. По обобщенным данным В. В. Пономаревой и Н. С. Сотниковой (1972), например, в пределах горизонта A_1 дерново-сильноподзолистой суглинистой почвы удерживается 50—80% (от мигрирующих из лесной подстилки) P, K, Ca, C, N, S, Mg и 10—30% Al, Fe и Na. Это обусловлено тем, что часть элементов извлекается корня-

Таблица 6.5

Химический состав лизиметрических вод Центральной Барабы, мг/л [Курачев, 1971]

Тип почв	Глубина, см	pH	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Водорастворенный гумус, мг/л	Сумма солей
Среднестолбчатый лугово-степной солонец	12	6,4	0	34,1	2,84	31,1	7,20	7,67	6,68	67,2	90,0
	25	7,9	0	333	49,7	40,7	30,4	14,4	115	48	682
	43	8	0	390	35,5	—	—	—	—	—	—
	100	7,9	0	210	11,4	35,4	13,6	13,4	62,2	48	346
Корковый луговой солонец	3	8,4	0	707	17	10	12,8	9,11	250	18	986
	15	8,5	0	978	29,9	25,8	14,4	9,60	366	60	1423
	25	8,5	0	808	42,6	35,4	12,8	19,2	298	36	1204
	70	8,3	0	424	15,7	19,1	24,8	30,7	92	28,2	508
Высокостолбчатый лугово-болотный солонец	11	8,3	0	809	46,8	175	6,4	9,6	395	93,2	1441
	25	8,4	0	993	50,5	254	8,8	9,11	504	137	1822
	40	8,5	0	1100	83,7	344	10,4	16,4	595	57,6	2156
	75	8,8	0	1300	340	200	14,4	69,6	676	40,8	2648

ми живущих растений и участвует в новом биологическом цикле, а часть образует органо-минеральные комплексы, формирующие почву.

Принципиально иные условия наблюдаются в лизиметрических водах серых лесных почв (южная тайга) и почв содового засоления (табл. 6.5), в пределах которых формируются щелочные воды с относительно высокой минерализацией. При этом воды серых лесных почв в соответствии с биоклиматической зональностью занимают промежуточное положение между кислыми маломинерализованными водами подзолистых почв и щелочными солоноватыми водами почв содового засоления.

Обработка фактических данных позволяет заключить, что состав почвенных вод различных климатических зон земного шара определяется не только процессами гумификации, минерализации и растворения органического вещества, но и процессами активного выветривания горных пород. В результате почвенные воды каждой из климатических зон обогащаются строго определенным комплексом химических элементов, представляющих собой сумму двух ассоциаций — биогенной и минеральной. При этом, поскольку в растениях среди зольных элементов важную роль играют кремний и алюминий [Родин, Базилевич, 1965], их количество в лизиметрических водах также оказывается высоким.

Важно подчеркнуть, что не все элементы, которые оказываются в почвенном растворе, выносятся подземным и поверхностным стоком, так как большая их часть участвует в новом биологическом цикле [Ковда, 1973], что особенно характерно для биогенных элементов, таких как калий, азот, фосфор и некоторые другие, содержания которых в лизиметрических водах с глубиной, как правило, уменьшаются (см. табл. 6.4).

Таким образом, роль органического вещества почв заключается в обогащении подземных вод прежде всего углекислым газом, различными органическими кислотами, биогенными элементами и реже метаном. В результате в почвенных горизонтах происходит значительное изменение газового состава воды (уменьшение содержаний O_2 и увеличение CO_2, реже CH_4 при практически постоянном количестве N_2), характера геохимической среды (pH и Eh), некоторое (а в условиях аридного климата значительное) увеличение минерализации раствора и изменение его состава. Высокие содержания органических кислот в растворе, особенно гумусовых и фульвокислот, резко увеличивают его агрессивные свойства отно-

сительно алюмосиликатов, разрушение которых в этих условиях протекает интенсивно. Этому в немалой степени способствует и активная микробиологическая деятельность, характерная для почвенных вод.

Различный характер геохимической среды в почвах разных климатических зон определяет и разный характер выветривания алюмосиликатов. Почвенные воды умеренных влажных зон уже в пределах гумусового горизонта содержат такие концентрации кремнезема, при которых термодинамически устойчивыми оказываются глинистые минералы. Последние в этих условиях поэтому не растворяются, а формируются (рис. 6.1), что естественно, сказывается на составе вод. Иная картина характерна для тропических регионов, в которых развиты латеритные почвы. Просачивающиеся воды содержат кремнезем в небольших количествах, что термодинамически смещает равновесие в область устойчивости не глинистых минералов, а гидроокислов железа и алюминия, которые и образуются в этих условиях.

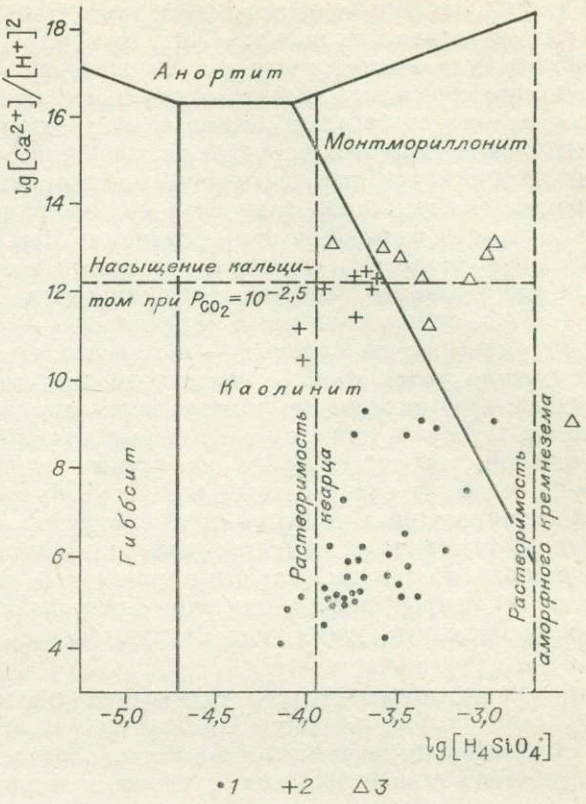


Рис. 6.1. Система $HCl—H_2O—Al_2O_3—CO_2—CaO—SiO_2$ при 25°С с нанесением данных по составу почвенных вод.

Воды: *1* — подзолистых почв, *2* — серых лесных почв, *3* — почв с содовым засолением.

Разнообразие почв, развитых на земном шаре, определяет многообразие их влияния на состав подземных вод. В одних случаях подземные воды, проходя через почвенный горизонт, почти не получают химических элементов, кроме CO_2 (ландшафты влажных саванн), в других обогащаются кремнием, алюминием, органическими кислотами (лесные ландшафты), в третьих растворяют большое количество солей (степные и лесостепные ландшафты) и т. д. Все это определяет разную насыщенность вод отдельными соединениями и разный характер взаимодействия воды с подстилающими породами.

Следовательно, эволюция состава воды в пределах почвенного горизонта претерпевает качественно новые изменения, которые не характерны для стадии ее атмосферного преобразования.

В почвенных водах устанавливается предел для накопления (геохимический барьер) не только элементов-гидролизатов, но также кремния и частично калия, рубидия и ряда других микрокомпонентов. Поэтому почвенную стадию эволюции состава подземных вод С. Л. Шварцев (1978) назвал *биогенной метаморфизацией*.

Таким образом, роль живой материи исключительно высока — она переводит элементы в подвижную форму, концентрирует их на поверхности земли и тем самым делает доступными для атмосферных осадков.

В этой связи нельзя не вспомнить замечательную работу Б. Б. Полынова (1953), в которой он писал: «Я полагаю, что это (имеется в виду близость состава сухого остатка вод и золы растений — *С. Ш.*) является достаточно ярким доказательством того, что состав природных речных вод обусловливается не простыми абиотическими реакциями действия воды на минералы магматических пород, т. е. гидролизом и растворением, как это придумано в учебниках, а более сложным, хотя и более быстро текущим процессом извлечения элементов из минералов организмами и растворением в воде зольной части организмов при их минерализации» (с. 61). Большую роль, как известно, почвенным водам в общей системе процессов формирования подземных вод отводил и В. И. Вернадский.

Итак, состав почвенных вод различен — от кислых до щелочных и от ультрапресных до соленых — и определяется общими ландшафтно-геохимическими условиями. Поэтому подпочвенные водоносные горизонты получают воду различного химического состава. Однако имеются и общие черты: 1) любые, даже самые соленые почвенные воды термодинамически неравновесны относительно первичных алюмосиликатов; 2) почвенные воды содержат значительный резерв угольной кислоты в форме либо недиссоциированных молекул или продуктов ее диссоциации, либо пока еще не окисленных органических соединений, способных в дальнейшем пополнить ее запасы. Эти две характерные черты почвенных вод определяют их непрерывное химическое взаимодействие с практически любыми вмещающими породами, и в первую очередь с алюмосиликатами.

6.3. ЛИТОГЕННЫЙ ЭТАП ФОРМИРОВАНИЯ

Пройдя почвенный горизонт, подземные воды вступают во взаимодействие с подстилающими горными породами. Поэтому дальнейшая эволюция состава вод контролируется типом водовмещающих пород и характером водообмена. При этом в силу того, что в подавляющем большинстве случаев воды уже насыщены относительно глинистых минералов, последние не являются сколь-либо заметным источником элементов, хотя процессы катионного обмена и сорбции в ряде случаев могут существенно изменять состав вод и в пределах глинистых пород.

В случае карбонатных пород, с которыми в условиях гумидного климата подземные воды находятся в неравновесном состоянии (см. рис. 4.3 и 4.4), происходит их растворение и формирование гидрокарбонатных кальциевых или кальциево-магниевых вод. При этом чем меньше интенсивность водообмена и больше время нахождения воды в горных породах, тем выше их минерализация вплоть до полного насыщения воды гидрокарбонатами применительно к конкретной обстановке. В условиях лесостепных, степных и пустынных ландшафтов почвенные воды уже насыщены относительно кальцита и иногда доломита, и поэтому, за редким исключением, не способны в дальнейшем к растворению этих минералов.

При наличии в горных породах сульфатных или хлоридных солей последние растворяются достаточно быстро и контролируют формирование соответственно сульфатных или хлоридных вод. Однако, поскольку растворимость гипса не превышает 2,5—2,8 г/л, а галита достигает 300 г/л, соответственно максимально возможная минерализация подземных вод не превышает указанных пределов. Если в породах имеются другие растворимые соли, то их влияние на состав вод также контролируется степенью их растворения, интенсивностью водообмена и количеством солей в водовмещающих породах.

Значительно сложнее происходит химическая эволюция подземных вод в пределах алюмосиликатных пород, так как характер растворения последних зависит от исходного состава и pH раствора, поступающего в эти породы (см. гл. 4).

В условиях верхней части земной коры в алюмосиликатные породы поступают растворы от ультрапресных до соленых и даже рассолов, что определяет различное взаимодействие их с водовмещающими алюмосиликатами. В том случае, когда атмосферные осадки, пройдя почвенный горизонт, остаются достаточно кислыми, ультрапресными и содержат мало кремнезема (<5 мг/л), что возможно в условиях весьма интенсивного водообмена и развития малокремнистых (латеритных) почв, алюмосиликаты растворяются с образованием окислов и гидроокислов алюминия и железа. В раствор переходят все подвижные катионы, практически весь кремний и все микрокомпоненты, которые не связываются полуторными окислами, т. е. большая часть (более 50%) объема исходной породы оказывается в растворе. При этом катионный состав воды полностью контролируется составом исходных алюмосиликатов и является в пределах кислых пород натриевым, калиево-натриевым или натриево-кальциевым, в средних и основных — кальциево-магниевым или магниево-кальциевым, в ультраосновных — магниевым и т. д.

Вследствие интенсивного водообмена общая минерализация таких вод остается весьма низкой (<200 мг/л), невысокие содержания катионов при высоком парциальном давлении CO_2 определяют их слабокислый и даже кислый характер. Высокая степень выноса кремнезема из пород приводит к его концентрации в растворе более высокой, чем подвижных катионов. Поэтому по составу эти воды кремнисто-гидрокарбонатные, в них кремнезема тем больше, чем больше иона HCO_3^-. Такие воды развиты в основном в тропических областях избыточного увлажнения и реже в других климатических зонах, включая регионы многолетней мерзлоты, горные сооружения и др. Обязательным условием для формирования рассматриваемого типа вод является интенсивный водообмен, короткие пути движения воды от области питания к области разгрузки, слабое развитие или малокремнистый характер почв.

Сказанное не позволяет согласиться с бытующим мнением о том, что кремнистые разности вод распространены главным образом в тундровой зоне северных районов [Максимович, 1955; Филатов, 1961]. Кремниевые воды формируются там, где возможно проявление наиболее ранних стадий их взаимодействия с алюмосиликатами, когда кремний не связывается глинистыми минералами, а выносится полностью из горных пород. Такие явления происходят обычно в условиях, когда развиваются процессы латеритизации горных пород, характерные для районов тропического климата или, точнее, для условий влажной саванны [Шварцев, 1978]. В условиях тундры, где почвенный покров развит слабо, на участках наиболее интенсивного водообмена также формируются воды этого типа, но развиты они здесь в значительно меньшей мере.

Как только водообмен уменьшается до такой степени, что атмосферные осадки обогащаются кремнеземом в количестве >5 мг/л уже в почвенном горизонте за счет растворения органического вещества, среди вторичных продуктов устойчивыми оказываются не гидроокислы алюминия, а каолинит (см. рис. 4.5), который связывает не только алюминий, но и кремний. В этом случае в растворе продолжают накапливаться подвижные катионы, соответственно возрастают содержания HCO_3^- и pH (рис. 6.2), но рост содержаний кремнезема замедляется, что приводит к уменьшению его концентрации не только относительно катионов, но и HCO_3^-, и следовательно, к переходу кремнисто-гидрокарбонатного типа вод в гидрокарбонатный.

Равновесные с каолинитом воды отличаются несколько более высокой минерализацией (0,1—0,3 г/л), слабокислым характером (pH 6,0—6,8), гидрокарбонатным составом. Поскольку и в этом случае нет барьеров для накопления ведущих катионов в растворе, катионный состав вод полностью определяется составом водовмещающих пород. Такие воды широко

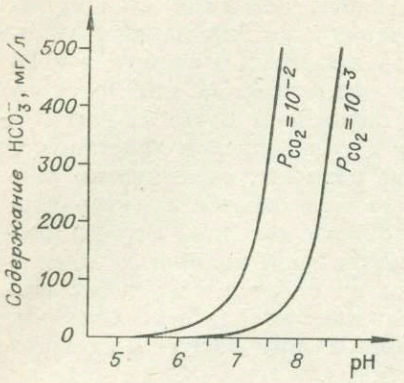


Рис. 6.2. Соотношение между содержанием иона HCO_3^- в растворе и величиной pH.

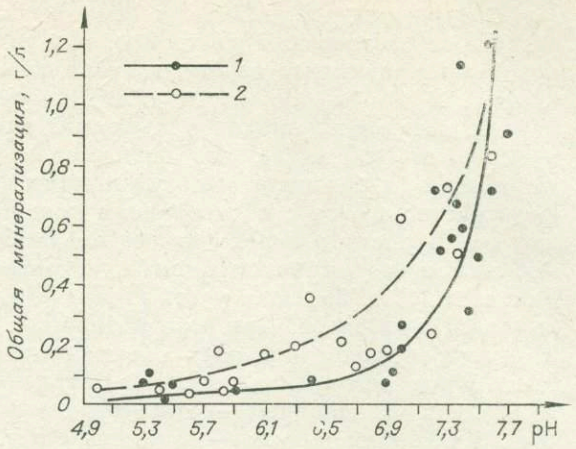


Рис. 6.3. Зависимость между величиной pH и общей минерализацией подземных вод.
Области: *1* — умеренного климата, *2* — тропического.

развиты в условиях как тропического, так и умеренного климата на участках достаточно активного водообмена в пределах развития лесных ландшафтов.

При прочих равных условиях, однако, более благоприятная обстановка для формирования рассматриваемого типа вод складывается в тропических ландшафтах, так как при одной и той же минерализации воды этой зоны более кислые (рис. 6.3), чем воды умеренной зоны. А это определяет бóльшую устойчивость каолинита относительно других глинистых минералов в условиях тропического климата. В умеренной зоне при более высоких значениях pH, но при одном и том же содержании кремнезема более устойчивым оказывается не каолинит, а иллит, который кроме кремния и алюминия связывает калий, а также сорбирует элементы в других, чем каолинит, соотношениях. Все это, естественно, сказывается на составе формирующихся вод и, в частности, на поведении калия, содержания которого в водах умеренной зоны более низки, чем в водах тропиков (см. табл. 2.1).

Если взаимодействие воды с алюмосиликатами продолжается, в растворе растет содержание подвижных катионов, частично кремнезема и pH, что приводит к насыщению не только каолинитом, но и монтмориллонитом, который при своем образовании связывает не только кремний и алюминий, но и частично подвижные катионы. Все это резко изменяет соотношение между количествами элементов, концентрирующихся в растворе, и вторичных продуктов. В этом случае до 80% всего объема растворяемой породы переходит в новую твердую фазу и только 20% попадает в раствор.

Следовательно, образование монтмориллонита требует предварительного накопления в растворе определенного количества химических элементов. Это достигается либо длительным контактированием воды с алюмосиликатами в условиях замедленного водообмена, либо процессами испарительной концентрации. Поэтому подземные воды, насыщенные относительно монтмориллонита, развиты либо в глубоких горизонтах зоны гипергенеза, либо в районах замедленного водообмена (лесостепи, степи, пустыни), где вода уже в пределах почвенного горизонта содержит повышенные концентрации химических элементов.

Растворение алюмосиликатов с образованием монтмориллонита сопровождается ростом значений pH. А это, как известно, приводит к уменьше-

нию растворимости карбонатов. Поэтому на определенном этапе эволюции состава подземных вод, а именно при pH $>$ 7,4 и общей минерализации $>$ 0,6 г/л (см. рис. 4.3 и 4.4), происходит их насыщение продуктами растворения кальцита, т. е. возникает новый физико-химический барьер, препятствующий накоплению в растворе кальция. С этого момента состав раствора контролируется не только глинами, но и карбонатами. Поэтому дальнейшая эволюция состава воды в алюмосиликатных породах связана с преимущественным концентрированием уже не кальция, а натрия, что в конце концов приводит к накоплению в растворе соды. Следовательно, содообразование представляет собой естественный этап эволюции состава подземных вод в алюмосиликатных горных породах и обусловлено выпадением из раствора кальцита наряду с образованием других продуктов выветривания, представленных обычно монтмориллонитом. Именно связывание освобождающегося при выветривании первичных алюмосиликатов кальция в форме кальцита, а магния и калия (частично) — в форме монтмориллонита приводит к относительному обогащению вод натрием, т. е. способствует образованию соды в растворе. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

6.3.1. Формирование содовых вод

Вопросы формирования содовых вод неразрывно связаны с решением проблемы содообразования в природе в целом. Главнейшие теоретические положения по образованию соды рассмотрены в работах В. А. Ковды (1973), У. П. Келлея [Kelley, 1951, И. Н. Антипова-Каратаева (1953), Н. И. Базилевич (1965), Е. В. Посохова (1969), Ю. В. Баталина с соавторами (1973) и мн. др.

Применительно к подземным водам наиболее широко распространена геологическая *гипотеза образования соды за счет выветривания массивно-кристаллических и осадочных пород* (Ф. Ф. Кларк, М. И. Кучин, И. П. Герасимов, Е. Н. Иванова, Ю. Р. Никольская, Н. М. Страхов, Е. В. Посохов, Н. И. Базилевич, К. Ф. Филатов, С. Л. Шварцев и др.). Согласно этой гипотезе, освобождающиеся при выветривании алюмосиликатов основания связываются с CO_2, образуя гидрокарбонаты. Появление ионов натрия в сочетании с HCO_3^- обусловлено выветриванием полевых шпатов, полимиктовых песчаников, аркозовых песков и других подобных образований. Процессы выветривания ускоряются присутствием в воде CO_2, органических веществ, влиянием растительности, повышением температуры воды, понижением pH.

При выветривании алюмосиликатов в раствор переходят не только ионы Na^+, но также Ca^{2+}, Mg^{2+}, частично K^+. Важно поэтому уяснить, в каких случаях происходит избирательное концентрирование в растворе гидрокарбонатов Na, а не других ионов и почему содовые воды в зоне гипергенеза свойственны преимущественно степным и лесостепным ландшафтам [Ковда, 1973] и формируются не везде, где протекают процессы выветривания алюмосиликатов.

Ответ на поставленный вопрос многие исследователи ищут в особенностях климата, который контролирует температурную дифференциацию солей, в различной подвижности химических элементов, геохимической работе живого вещества, сорбционной емкости продуктов выветривания и т. д. Так, обобщая данные по почвам содового засоления Западной Сибири, Н. И. Базилевич (1965) заключает, что «необходимое для возникновения содовых аккумуляций отчленение в растворах гидрокарбонатов Na от солей Ca и Mg обеспечивается явлениями сорбции в связи с большей энергией поглощения Ca и Mg, нежели Na, участием Mg и K в структурах синтетических вторичных глинистых минералов и большим,

чем Na, вовлечением Ca, Mg и K в биологические циклы» (с. 36). Поэтому состав исходных пород для формирования соды не имеет существенного значения.

С таким подходом к явлению содообразования не согласен Е. В. Посохов (1969), который, считая, что в пределах изверженных пород чаще всего формируются гидрокарбонатные кальциевые воды, заключает, что благоприятная обстановка для формирования гидрокарбонатных натриевых вод «создается только в массивах так называемых щелочных гранитов, богатых натриевыми полевыми шпатами» (с. 10) и «в песчаниках, песках, конгломератах, представляющих собой продукт разрушения изверженных пород соответствующего минерального состава» (там же).

В связи с изложенным подчеркнем, что вряд ли к содовому типу следует относить, как это делает Е. В. Посохов, все воды, в которых содержание $HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$, хотя бы уже потому, что pH ультрапресной разновидности таких вод, как правило, ниже 7,0, а часто ниже 6,0 и даже 5,0. Состав таких кислых и слабокислых вод, по многочисленным данным, действительно определяется характером исходных алюмосиликатов, и соответственно гидрокарбонатные натриевые воды формируются только в том случае, если в породах натрий доминирует над другими катионами [Шварцев, 1978].

Если же к содовым относить только щелочные воды, в которых содержание $HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$, что обычно наблюдается при общей минерализации не менее 0,6 г/л, то распространение таких содовых вод носит строго зональный характер и не зависит от состава водовмещающих пород, что справедливо подчеркивалось В. А. Ковдой, Н. И. Базилевич и др. При таком подходе содообразование является строго определенным этапом взаимодействия воды с алюмосиликатами, при котором среди вторичных продуктов доминируют монтмориллонит и кальцит, иногда гидрослюда.

Следовательно, содообразование связано не столько с выветриванием определенного типа водовмещающих пород, хотя при прочих равных условиях породы, богатые Na, естественно, благоприятствуют этому явлению, сколько с направленностью их выветривания, которое контролируется характером геохимической среды, а значит, и всем комплексом ландшафтно-геохимических условий и прежде всего интенсивностью водообмена.

На каком же этапе эволюции состава вод происходит их трансформация в содовые? Ответ на этот вопрос коротко сводится к следующему: с насыщения подземных вод кальцитом. Именно с этого момента начинается накопление соды в растворе и продолжается до тех пор, пока не подавляется солями испарительной концентрации.

Содообразование, как следствие глубокого и длительного взаимодействия воды с горными породами, в условиях активного водообмена не может развиваться по той простой причине, что раньше, чем наступит этап накопления соды, воды покидают горные породы, т. е. оказываются в областях разгрузки. Поэтому содообразование активно происходит только либо при наличии начальных стадий континентального засоления (лесостепные и прилегающие к ним области), либо при длительном нахождении воды в горных породах ниже местного базиса эрозии (артезианские бассейны и их склоны), либо при погружении инфильтрационных вод по зонам тектонических нарушений в глубокие части горно-складчатых областей (азотные термы).

Таким образом, формирование содовых вод — естественное следствие взаимодействия подземных вод с алюмосиликатными горными породами и связано с определенной стадией их эволюции, обусловленной образованием карбонатов и глин монтмориллонитового состава. Другими словами, сода образуется не на всех этапах выветривания алюмосиликатов,

а лишь когда создаются благоприятные для этого условия, определяемые соответствующим водообменом и геохимической средой.

По нашему мнению, геологическая гипотеза лучше всего объясняет формирование содовых почвенных, грунтовых и части артезианских вод. К последним относятся те, которые формируются в процессе гидрологического круговорота (см.«Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология».) и развиты в достаточно хорошо промытых алюмосиликатных породах главным образом в погружающихся склонах артезианских и адартезианских бассейнов: южная часть Западно-Сибирского, частично Якутского, Кузбасс, межгорные бассейны Забайкалья, Дальнего Востока, Средней Азии и мн. др. Таким же путем формируется большая часть содовых слабоминерализованных термальных вод, связанных с массивными кристаллическими породами горно-складчатых областей Тянь-Шаня, Алтая, Забайкалья, Монголии и т. д.

В заключение подчеркнем, что формирование содовых вод путем выветривания алюмосиликатных пород характерно только для пресных и солоноватых вод инфильтрационного цикла, включая воды глубокого погружения, и не характерно для вод седиментогенного цикла, которые находятся на более поздних (постсодовых) этапах развития.

Много сторонников имеет и *биогенная гипотеза* формирования содовых вод, согласно которой *сода образуется либо при минерализации растительных остатков* (В. Р. Вильямс, Б. Л. Исаченко, В. М. Боровский, частично Н. И. Базилевич, Е. В. Посохов, К. Я. Кожевников и др.), *либо в процессе восстановительной деятельности микроорганизмов*, способствующих восстановлению сульфатов с образованием H_2S, реже нитратов и окислению органического вещества (И. Н. Антипов-Каратаев, Б. Л. Исаченко, В. В. Эпштейн, А. Н. Бунеев, И. Цаболис, Ф. Мате, В. А. Ковда, Н. И. Базилевич, Е. В. Посохов, М. С. Гуревич и мн. др.).

Действительно, процессы сульфатредукции в подземных водах развиты весьма широко и играют важную роль в образовании и накоплении соды в озерах, донных иловых осадках озер и морей, водах некоторых артезианских бассейнов, иногда в болотах. Восстановлению сульфатов благоприятствует обогащение горных пород органическим веществом, их тонкозернистость, слабый водообмен, изолированность системы от свободного кислорода, повышенная сульфатность вод. Поэтому наиболее широко процессы восстановления сульфатов и соответственно образования соды развиты в водах седиментогенного цикла и в первую очередь в донных осадках шельфовых зон морей и многих озер, богатых органическим веществом, в районах распространения углеводородов (нефтегазоносные провинции), развития угленосных отложений и торфяных залежей.

Довольно широко развито восстановление сульфатов и в водах инфильтрогенного типа при благоприятном сочетании геологических, геохимических и гидрогеологических условий, т. е. при наличии источника сульфатов (чаще всего гипсоносных отложений), затрудненном водообмене, богатстве водовмещающих пород органическим веществом и отсутствии в водах свободного кислорода. В верхней гидродинамической зоне такие условия встречаются только на локальных участках. Поэтому региональное формирование содовых вод в зоне гипергенеза, а также в окраинных частях артезианских бассейнов за счет процессов сульфатредукции практически исключается.

Что касается гипотезы формирования соды за счет минерализации растительных остатков, то, как показывают данные по зольному составу растений [Родин, Базилевич, 1965], последние только в отдельных, весьма редких случаях содержат некоторые количества Na, не компенсированного хлором, серой или фосфором. Но считать даже такие растения

источником соды значит путать причину и следствие, так как эти растения (камфороема, бассия, полынь натронная и др.) могли появиться только там, где воды и почвы содержат соду. Следовательно, не растения являются причиной содообразования, а их состав — следствие той геохимической среды, которая сформировалась под действием определенного водообмена [Шварцев, 1978].

Среди *физико-химических гипотез* формирования содовых вод наиболее распространены мнения, основанные на *реакции взаимодействия нейтральных солей* (реакция Гильгарда), *вытеснении из коллоидного комплекса обменного натрия и избирательном поглощении некоторых ионов из растворов.*

По реакции Гильгарда сода может образовываться при взаимодействии растворов сернокислого или хлористого натрия с карбонатом кальция по схеме $Na_2SO_4(NaCl) + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2NaHCO_3 + CaSO_4(CaCl_2)$. Эта реакция неоднократно проверялась экспериментально, в частности Ю. П. Никольской и И. А. Мошкиной (1958). Общий вывод этих и других исследователей состоит в том, что при 25°С и атмосферном давлении CO_2 эта реакция не приводит к образованию соды, и поэтому ее протекание в природных условиях, где господствуют низкие давления CO_2, маловероятно.

Действительно, образование соды по реакции Гильгарда требует постоянного притока в раствор сульфатов Na и гидрокарбонатов Ca с одновременным осаждением гипса. В природных условиях это в значительных масштабах невозможно хотя бы потому, что формирование сульфатов Na требует интенсивного испарения воды, при котором осаждаются в первую очередь карбонаты Ca. Следовательно, уже само концентрирование сульфатов Na и гидрокарбонатов Ca в соотношениях, которые требуются для протекания реакции Гильгарда, невозможно в условиях, когда из раствора осаждается гипс. По этой же причине невозможно в сколь-либо значительных количествах и образование соды таким путем.

Гипотеза образования соды путем избирательного поглощения ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} природными коллоидами (П. Меликов, С. А. Дуров, Н. И. Перов и др.) также не может быть признана, поскольку ни в одной из климатических зон или артезианских бассейнов мы не встречаем сколько-нибудь заметного развития минеральных или органических коллоидов, которые бы были обогащены ионом SO_4^{2-} за счет сорбционных процессов. К тому же, как справедливо отмечает Е. В. Посохов, коллоиды, способные адсорбировать анионы, пользуются ограниченным распространением и быстро подвергаются явлениям десорбции.

Среди гидрогеологов значительно распространена гипотеза образования соды по реакции Гедройца, т. е. путем вытеснения из коллоидного комплекса обменного натрия растворенным в воде кальцием (К. К. Гедройц, В. А. Ковда, И. П. Герасимов, М. Г. Валяшко, А. Ф. Горбов, В. В. Эпштейн, В. А. Сулин, Г. Н. Каменский, А. Н. Бунеев, В. М. Левченко, И. П. Пантелеев, Е. В. Пиннекер, Н. И. Базилевич, В. С. Самарина и др.). По своей сути реакция Гедройца предполагает наличие грунтов или глинистых пород, обменный комплекс которых насыщен Na, т. е. эти породы сформировались в водной среде, богатой Na. Затем по тем или иным причинам натриевые растворы покинули эти породы, а вместо них стали поступать воды, уже обогащенные гидрокарбонатом кальция за пределами этого комплекса.

Уже само по себе сочетание этих условий делает их широкое распространение маловероятным. Кроме того, низкая растворимость карбонатов кальция препятствует концентрированию в слабощелочных и щелочных водах значительных (>0,5 г/л) количеств гидрокарбонатов Ca. Геологические наблюдения показывают к тому же, что коллоидный комплекс,

обогащенный только Na, встречается крайне редко. Еще реже можно наблюдать в природе случаи, когда поглощенный комплекс, состоящий из Na, заменен на Ca без существенных кристаллохимических преобразований самого коллоидного комплекса или глинистых минералов. Как правило, наблюдается обратная картина. Так, по данным Н. И. Базилевич, поглощенный комплекс почв и горных пород лесостепных районов Барабы представлен в основном Na и развивается совместно с содовыми водами.

Следует также учитывать обратимость реакций ионного обмена, а также плохую проницаемость глинистых пород, которые наиболее богаты обменным Na (В. А. Приклонский, Е. В. Посохов), слабую изученность масштабов ионного обмена как геологического явления, отсутствие явных доказательств полного обмена Na на Ca в природных условиях. Все это позволяет считать роль реакций обмена в формировании содовых вод преувеличенной. Такие реакции, вероятно, могут развиваться в больших масштабах только на орошаемых массивах при их рассолении, а также при вытеснении седиментогенных вод из морских отложений инфильтрогенными.

Таким образом, сказанное позволяет заключить, что образование соды происходит в инфильтрогенных водах главным образом на соответствующей стадии выветривания алюмосиликатных пород, в седиментогенных водах — при восстановлении сульфатов, в смешанных инфильтрогенно-седиментогенных — путем катионного обмена. Другие механизмы формирования содовых вод действуют только на ограниченных участках и не имеют регионального значения. В целом проблема формирования содовых вод не может считаться окончательно решенной и требует дальнейших исследований [Посохов, 1969; Самарина, 1977].

6.3.2. Криогенная метаморфизация подземных вод

Одним из своеобразных воздействий на подземные воды на стадии биогенного и литогенного этапов их формирования является *криогенез* — совокупность физико-химических процессов, протекающих в криолитосфере, а также в сезонномерзлых породах. Особые условия формирования состава подземных вод под влиянием криогенеза определяются тем, что, во-первых, вода находится в твердой фазе или имеет низкую (вплоть до отрицательной) температуру, во-вторых, затруднен и подавлен доступ «свежих» вод и, в-третьих, специфическими являются процессы преобразования пород.

Воздействие криогенеза на состав и минерализацию подземных вод следующее [Кононова, 1973].

1. Вымораживание воды приводит к образованию твердой фазы — льда, минерализация которого ниже исходной воды и повышает минерализацию оставшегося раствора.

2. Количество вовлеченных в лед солей зависит от концентрации их в оставшемся растворе, состава пород, интенсивности водообмена и скорости образования льда. Медленное, постепенное вымораживание содействует образованию наименее минерализованных льдов.

3. Между льдом и промерзающим раствором происходит перераспределение солей. В лед соли вовлекаются избирательно. Одновременно с кристаллизацией льда из раствора выделяются соединения, достигающие при соответствующей температуре предела насыщения: из пресных вод выпадает карбонат кальция, а затем и карбонат магния; соленые воды и рассолы лишаются сульфатов кальция и натрия. Вымораживание приводит к концентрированию наиболее подвижных и хорошо растворимых соединений — гидрокарбоната натрия, сульфата магния, хлоридов кальция, магния и натрия.

4. При последующем оттаивании карбонаты кальция и магния, а также сульфаты кальция и натрия переходят в раствор не полностью, снижая тем самым минерализацию образующейся жидкой фазы и меняя ее состав по сравнению с исходной водой.

5. Чередование во времени вымораживания и оттаивания пресных гидрокарбонатных кальциевых вод в итоге, через стадию гидрокарбонатных магниевых вод, ведет к формированию менее минерализованных гидрокарбонатных натриевых вод. Вымораживание соленых вод обеспечивает появление рассолов с повышенным содержанием хлоридов кальция и магния, а при низких температурах — также натрия.

К сказанному следует добавить, что процессы промерзания и оттаивания увеличивают выщелачивающую способность воды: оттаявшая после промерзания порода способна переводить в раствор примерно в два раза больше солей, чем порода, не подвергшаяся криогенезу. Кроме того, при переходе температуры от положительной к отрицательной ход поглощения породой элементов, вероятно, меняется на обратный, т. е. усиливается вытеснение из поглощенного комплекса кальция или магния и связывание породой натрия. Мерзлые породы, не подвергающиеся оттаиванию, преобразуются под воздействием тонких водных пленок, адсорбируемых поверхностью частиц и не замерзающих даже при отрицательных температурах [Тютюнов, 1961].

Криогенная метаморфизация состава подземных вод хорошо проявляется при наледеобразовании. Выпавшие в процессе вымораживания карбонаты кальция и отчасти магния после оттаивания льда очень слабо растворяются, так как содержание CO_2 оттаивающих вод весьма низкое. В раствор, минерализация которого понижается по сравнению с исходной водой, переходят главным образом гидрокарбонат или хлорид натрия, а на конечных стадиях оттаивания — гидрокарбонат магния. Наибольшее количество $CaCO_3$ теряют при наледеобразовании гидрокарбонатные кальциевые воды.

Несколько иной состав вод формируется в подозерных таликах, где увеличение минерализации жидкой фазы происходит преимущественно за счет гидрокарбоната магния, которым низкоминерализованные воды обогащаются в приграничных слоях с мерзлыми породами.

Охлаждение промерзающих таликов вызывает значительное увеличение минерализации подземных вод. Уже при температуре — 1,2° из раствора начинает выпадать гидрокарбонат натрия и раствор обогащается хлоридом магния. В подозерных таликах минерализация подземных вод местами достигает 3—5 г/л. Еще выше она в жидкой фазе, сохранившейся в виде линз среди толщи многолетнемерзлых пород, где описанным путем возможно формирование хлоридных магниево-натриевых и магниевых вод высокой минерализации. Недалеко от Якутска, в частности, обнаружена в аллювии линза рассолов с минерализацией 60—76 г/л (табл. 6.6). Источником солей здесь является не только сама вода, но и почва, представленная сульфатными и хлоридными солончаками [Анисимова, 1973].

Однако в подрусловых таликах повышенная минерализация подземных вод, если не считать очагов разгрузки рассолов,— явление редкое. Большей частью это пресные воды (0,1—0,6 г/л) с весьма пестрым ионно-солевым составом, на который тем не менее влияют процессы криогенеза — появляются гидрокарбонаты натрия и магния.

Своеобразный отпечаток накладывает мерзлота на подмерзлотные воды в виде образования ниже современной подошвы мерзлых пород зоны «опреснения», которая глубже резко переходит в зону «концентрирования» (рис. 6.4). Последняя, по мнению Р. С. Кононовой, отвечает глубине максимального промерзания в прошлые более холодные эпохи. Ниже располагаются неизмененные криогенезом подземные воды. Таким обра-

Таблица 6.6

Ионно-солевой состав подземных вод криолитосферы (по Н. П. Анисимовой)

Место отбора проб	Дата	Глубина, м	Минерализация, г/л	Ионно-солевой состав
Надмерзлотные воды				
Вторая надпойменная терраса р. Лены около Якутска	20/XI 1950	1,2	0,31	$\frac{HCO_3 69 SO_4 21 Cl 10}{(Na+K)50 Ca32 Mg17}$
Долина р. Ханчалы	24/VII 1964	1,5	1,9	$\frac{SO_4 63 HCO_3 32}{Mg42 (Na+K)34 Ca24}$
Пятая надпойменная терраса р. Лены	12/VII 1960	1,8	1,0	$\frac{HCO_3 72 Cl 22}{(Na+K)67 Mg22 Ca11}$
Понижение в долине р. Лунихи	12/VII 1960	2,5	1,2	$\frac{Cl 56 SO_4 28 HCO_3 15}{Ca52 Mg47}$
Воды подрусловых таликов				
Подрусловый талик р. Лены в районе Покровска	19/III 1958	14,0	0,4	$\frac{HCO_3 43 Cl 41 SO_4 16}{(Na+K)41 Ca35 Mg24}$
Подрусловый талик р. Тамма	29/IV 1959	3,0	0,24	$\frac{HCO_3 98}{Mg52 Ca44}$
Межмерзлотные линзы с жидкой фазой				
Вторая надпойменная терраса р. Лены	24/IX 1969	5,1	14,7	$\frac{Cl 88 SO_4 12}{(Na+K)49 Mg35 Ca12}$
Первая надпойменная терраса р. Лены около Якутска	IX 1966	5,0	76,1	$\frac{Cl 91 SO_4 8}{Mg59 (Na+K)30 Ca11}$

зом, появление зон «опреснения» и «концентрирования» обязано палеомерзлотным условиям.

В песчано-глинистых и карбонатных отложениях мезозоя и перми Сибирской платформы под 500—600-метровой криолитосферой мощность зоны «опреснения» составляет более 1000 м. По составу подземные воды — гидрокарбонатные или хлоридные натриевые с минерализацией 0,5—6 г/л. В зоне «концентрирования» они достигают или приближаются к стадии рассолов и становятся хлоридными натриевыми или кальциевыми, а глубже переходят в соленые воды того же состава.

Иной характер криогенной метаморфизации отмечен в галогенно-карбонатных отложениях кембрия на южном склоне Анабарского щита для межмерзлотных вод, представленных рассолами с отрицательной температурой. В качестве примера сошлемся на слабые рассолы месторождения трубки «Удачная». О воздействии криогенной метаморфизации свидетельствует ярко выраженная зональность вторичного минералообразования, проявляющаяся в последовательной смене сверху вниз кальцита, доломита, мирабилита, а с глубины 400 м — единичных включений галита.

Подземные воды с отрицательной температурой, которые Н. И. Толстихин (1971) называет *криопэгами* («холодные воды»), почти всегда представлены рассолами. Широко развиты они на севере Сибирской платформы.

По сообщению Я. В. Неизвестнова, переохлажденные рассолы (с температурой до —10°) обнаружены в шельфе и на островах Северного Ледовитого океана. Состав их хлоридный магниево-натриевый, а минерализация — от 35 до 140 г/л, т. е. значительно выше «исходной» воды океана.

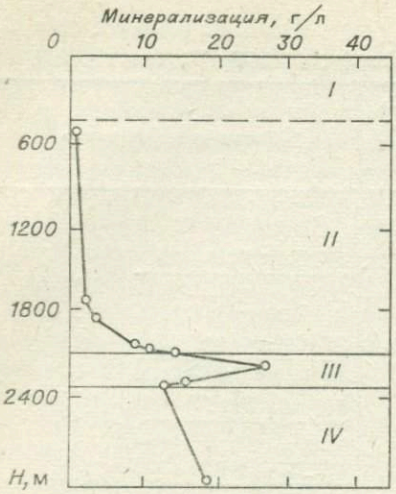


Рис. 6.4. Изменение минерализации подмерзлотных вод с глубиной в Намской опорной скважине, Якутия (по Р. С. Кононовой).

Зоны: I — пестрых по степени минерализации вод, II — «опреснения», III — «концентрирования», IV — не измененных криогенными процессами вод. Штриховая линия — граница мерзлых пород.

Весьма своеобразными по составу являются связанные незамерзающие воды в тонких пленках многолетнемерзлых пород. По данным С. Л. Шварцева (1970), в пределах сульфидных месторождений они высококонцентрированные сульфатные, с исключительно высоким содержанием тяжелых металлов. В пленочных водах не исключается наличие жидкой углекислоты и аномальных содержаний других элементов. Восходящая миграция таких вод и вымораживание их в деятельном слое приводят иногда к засолению надмерзлотных вод и почвенных горизонтов.

6.4. ИСПАРИТЕЛЬНЫЙ ЭТАП ФОРМИРОВАНИЯ

В изучение проблемы формирования состава подземных вод в процессе испарительного их концентрирования большой вклад внесли Н. С. Курнаков, Г. Н. Каменский, О. К. Ланге, В. А. Ковда, М. Г. Валяшко. Работами этих и многих других исследователей установлено, что в процессе испарительной концентрации происходит последовательное осаждение из воды гидроокислов Al, Fe, Mn, глинистых минералов различного состава, сульфатов и фосфатов, карбонатов Ca и Mg, сульфатов Ca, сульфатов Na, хлоридов Na и K, хлоридов Ca и Mg и, наконец, нитратов (рис. 6.5). Соответственно растет общая минерализация подземных вод и изменяется их состав от кремнисто-гидрокарбонатных разнообразного катионного состава через гидрокарбонатные натриево-кальциевые и натриевые, сульфатные натриевые к хлоридным натриевым и натриево-кальциевым со всеми переходными подтипами.

В природных условиях испарительная концентрация происходит при постоянном движении подземных вод и их взаимодействии с вмещающими горными породами. Это приводит к довольно большому разнообразию состава вод континентального засоления и их равновесному состоянию с вторичными продуктами. По данным А. Аль-Друби [Al—Droubi, 1976], на территории Чада первым минералом, с кото-

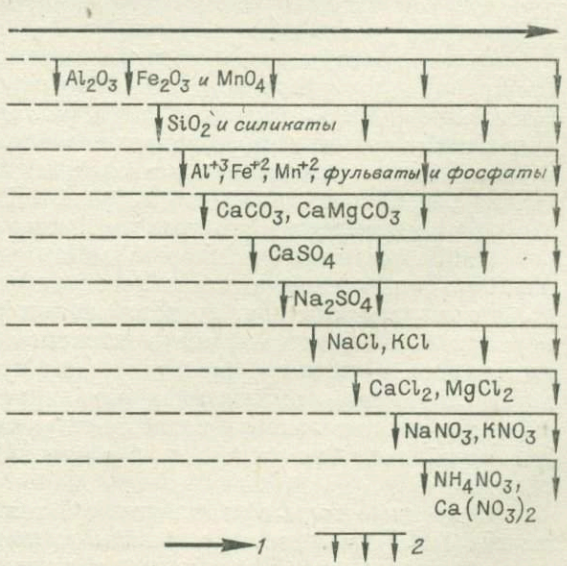


Рис. 6.5. Схема водной испарительной дифференциации продуктов выветривания и почвообразования [Ковда, 1973].

1 — направление стока и возрастающего испарения; *2* — насыщение раствора и садка компонентов.

Таблица 6.7

Ионно-солевой состав подземных вод разной степени насыщения на территории Чада

Компонент	Равновесная фаза					
	монтмориллонит	кальцит	аморфный кремнезем	гипс	ярозит	мирабилит
pH	7,20	7,23	7,14	7,11	7,45	7,49
HCO_3^-, мг/кг	276	298	252	241	610	672
SO_4^{2-}	306	365	1680	2380	61 700	175 450
Cl^-	8,5	10,3	47,6	67,1	2 660	7 740
Ca^{2+}	92,4	110	268	346	202	162
Mg^{2+}	26,4	25,4	37,0	47,6	72,6	166
Na^+	50,6	61,2	282	400	25 610	44 780
K^+	31,2	37,0	171	241	9 550	26 900
SiO_2	87,1	83,4	120	120	56,4	25,2
Al, мкг/кг	5,94	5,67	1,89	1,62	0,81	4,05
Fe^{2+}, мг/кг	0,10	0,12	0,51	0,72	28,3	18,6
Fe^{3+}, мкг/кг	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Сумма, г/кг	0,878	0,990	2,857	3,840	100,5	255,9
Степень концентрирования *	1,59	1,90	8,75	12,4	489	1388

* Относительно атмосферных осадков.

рым устанавливается равновесие подземных вод, является Mg-монтмориллонит, затем кальцит, аморфный кремнезем, гипс, ярозит и мирабилит (табл. 6.7). Важно, что равновесие с кальцитом и Mg-монтмориллонитом устанавливается в водах на ранних этапах их эволюции, когда степень концентрирования относительно атмосферных осадков не превышает двух, а общая минерализация 1 г/л. Естественно, что, поскольку взаимодействие воды с алюмосиликатами продолжается и на более поздних стадиях их концентрирования, процессы образования глин и карбонатов играют значительную роль на всех этапах формирования вод континентального засоления.

По нашим обобщенным данным [Шварцев, 1978], воды континентального засоления обычно слабощелочные, солоноватые и соленые, пестрые по составу. При минерализации >5 г/л содовые воды в условиях зоны гипергенеза, как правило, не встречаются в силу избирательного концентрирования хлоридов и сульфатов натрия. Содержания некоторой части микрокомпонентов и кремнезема в водах хотя и повышаются несколько по мере концентрирования раствора и увеличения его щелочности, но строгой пропорциональной зависимости между этими параметрами в подавляющем большинстве случаев не наблюдается, что объясняется соосаждением малых элементов с выпадающими из раствора при его концентрировании солями и глинистыми минералами. И только такие подвижные элементы, как бром, бор, иод, сера, молибден, литий, стронций и другие, наряду с натрием и хлором способны к значительной концентрации в соленых водах. Следовательно, по мере увеличения солености раствора количество химических элементов, способных оставаться и концентрироваться в жидкой фазе, неуклонно уменьшается. Все это приводит к унификации и качественному обеднению спектра химических элементов в соленых водах и рассолах, хотя абсолютные содержания большинства из них высокие.

В заключение подчеркнем, что формирование вод континентального засоления — это результат длительного развития ландшафта в условиях

положительного баланса солей, при котором выщелачивание или разрушение пород превышает вынос, и поэтому часть элементов образуют соли. Последние, поднимаясь в атмосферу ветром, резко повышают минерализацию метеорных вод, высокая степень испарения которых приводит к еще большему концентрированию солей в растворе, уменьшая тем самым его выщелачивающую способность. Все это лишний раз подтверждает известное положение о том, что познание даже современных условий формирования химического состава подземных вод континентального засоления не может быть полным без учета особенностей историко-геологического и ландшафтно-климатического развития региона.

6.5. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Химический состав подземных вод зоны гипергенеза может формироваться в четыре этапа: атмогенный, биогенный, литогенный и испарительный. Первые три этапа, за редким исключением, характерны для всех вод: только в отдельных случаях может выпасть биогенный этап (участки, где отсутствуют почвы и растительность) или литогенный (воды отдельных почвенных горизонтов и верховых болот). Четвертый этап характерен только для вод континентального засоления. На каждом из этапов имеются химические соединения, которые ограничивают возможность накопления в растворе тех или иных химических элементов. При этом по мере роста минерализации воды количество и состав барьеров, ограничивающих водную миграцию элементов, изменяются. Все это определяет неравномерное концентрирование отдельных элементов в растворе. Анализ рис. 6.6 позволяет выделить по крайней мере четыре стадии эволюции состава вод зоны гипергенеза.

Первая, наиболее ранняя, стадия эволюции, которая особенно четко проявлена в условиях влажной саванны, включает формирование кислых и слабокислых (pH $<6{,}5$) вод с общей минерализацией $<0{,}1$ г/л. Отличительная особенность этих вод заключается в относительно высоком содержании кремнезема, занимающего по абсолютному значению второе (после HCO_3^-) место, хлора и калия. Содержания последнего превышают концентрации магния и даже кальция. На этой стадии формируются гидрокарбонатные воды со сложным катионным составом. Подчеркнем, что на эту особенность формирования наиболее ранних стадий состава вод до сих пор не обращалось должного внимания, хотя она очень важна, в частности для понимания механизмов латеритизации горных пород.

Вторая стадия эволюции состава вод охватывает интервал минерализации от 0,1 до 0,6 г/л. На этом этапе содержания всех элементов в водах возрастают, но с разной интенсивностью. Особенно быстро растут концентрации всех ведущих катионов и анионов, в то время как кремнезем ведет себя менее активно, а рост содержаний железа и алюминия в водах с минерализацией более 0,2 г/л либо уменьшается (алюминий), либо совсем прекращается. В результате на второе место вместо кремнезема выходит кальций. По составу воды остаются гидрокарбонатными натриево-кальциевыми, магниево-натриево-кальциевыми или даже магниевыми в зависимости от типа водовмещающих пород. Содержания калия во всех случаях остаются низкими.

Третий этап эволюции состава вод включает интервал минерализации от 0,6 примерно до 1,0 г/л. Эта стадия эволюции характеризуется уменьшением содержаний в водах гидрокарбонат-иона, снижением темпов концентрирования кальция и кремнезема, но более интенсивным концентрированием хлора, сульфат-иона и натрия. В результате постепенно воды

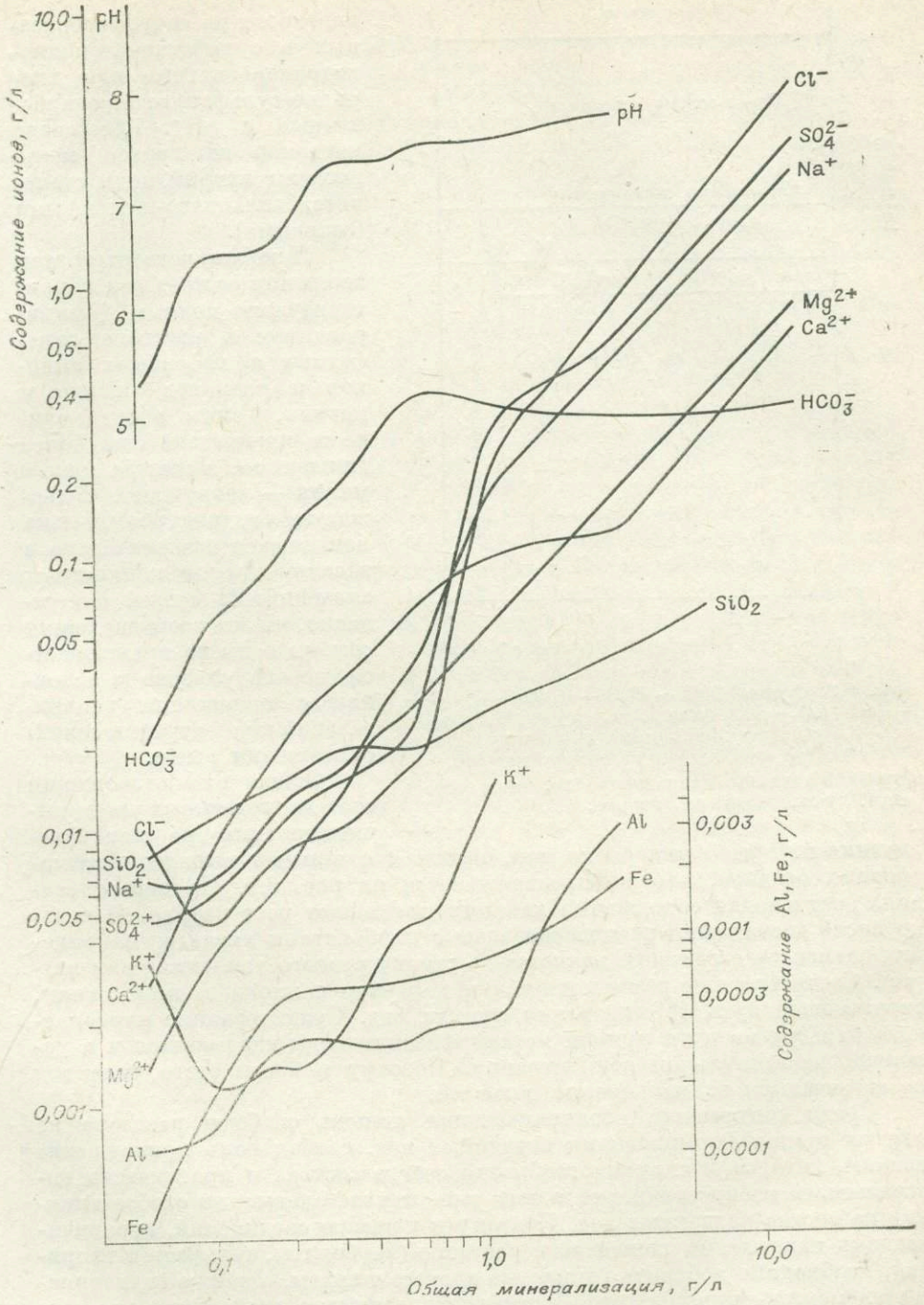


Рис. 6.6. Зависимость содержаний основных макрокомпонентов от величины общей минерализации подземных вод.

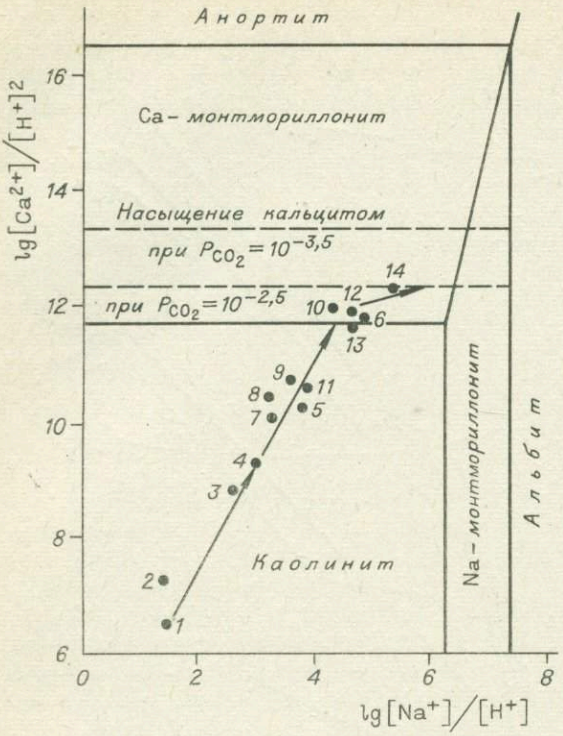


Рис. 6.7. Система HCl — H_2O — Al_2O_3 — Na_2O — —CaO—CO_2—SiO_2 при 25°C и $\lg[H_4SiO_4] =$ $= -3,5$ с нанесением данных по составу подземных вод различных ландшафтных зон.

Стрелкой показано направление эволюции состава воды. Усл. обозн. см. на рис. 4.5.

переходят из гидрокарбонатных в сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные или хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатные с pH > 7,0; среди катионов на первое место выходит натрий, воды становятся кальциево-натриевыми (содовыми).

Наконец, четвертый этап эволюции состава вод характеризуется полным доминированием в растворе сульфатных и хлоридных анионов и катионов натрия и магния. Темпы роста количеств кремнезема еще более снижаются, а железа и алюминия — возрастают. Содержания гидрокарбонат-иона изменяются незначительно в зависимости от конкретных значений pH среды. Естественно, что на этом эволюция состава воды не прекращается, но она связана в основном с процессами испарительной концентрации солей, описанными выше.

Общая схема эволюции состава подземных вод выщелачивания по мере увеличения их общей минерализации, начиная с момента выпадения атмосферных осадков, хорошо прослеживается на рис. 6.7. На первых стадиях рост в водах содержаний кальция превышает рост натрия. И только после достижения равновесия воды с карбонатами характер накопления элементов в растворе меняется в сторону резкого усиления роли натрия. Соответственно резко меняется и характер наклона прямой линии, отражающей путь формирования состава вод. Существование карбонатного барьера на пути прямой метаморфизации воды сказывается и в условиях испарительной концентрации. Поэтому и среди этого типа вод не встречаются их кальциевые разности.

Среди соединений, ограничивающих степень свободы раствора на первых этапах формирования подземных вод, особая роль принадлежит глинам, которые в силу многообразия своего состава и практически повсеместного распространения в зоне гипергенеза оказывают особое влияние на состав подземных вод. Поэтому к перечню соединений, ограничивающих накопление элементов в растворе (карбонаты, сульфаты и хлориды), необходимо добавить глинистые алюмосиликаты, а также гидроокислы элементов-гидролизатов. В этой связи уместно напомнить, что еще в 1946 г. В. А. Ковдой в литературу было введено понятие об ареале аккумуляции, включающем территорию, «охватывающую совокупность ландшафтов и природных областей, где происходит образование однотипных вторичных почвенных соединений, их перемещение, осаждение и накопление в почвах, грунтовых водах и коре выветривания» [Ковда, 1973, кн. 1, с. 175]. Выделенные им ареалы показаны в табл. 6.8.

Как видно из прилагаемой таблицы, наиболее широкий ареал акку-

Таблица 6.8

Ареалы аккумуляции продуктов выветривания и почвообразования на суше [Ковда, 1973]

Ареал	Соединения	Области аккумуляции
Весьма широкий	R_2O_3, SiO_2	Элювия, делювия, пролювия, поемного и дельтового аллювия, конечные водоемы
Умеренно широкий	$CaMg(CO_3)_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4$	Делювия, пролювия, поемного и дельтового аллювия, низменности, конечные водоемы
Узкий	$MgSO_4$, N_2SO_4, NaCl, Na_2CO_3	Поемного и дельтового аллювия, низменности, конечные водоемы
Весьма узкий	$NaNO_3$, KNO_3, $CaCl_2$, $MgCl_2$	Центральные, наиболее сухие части низменностей и пустынь

муляции вторичных соединений имеют окислы малоподвижных элементов и продукты их взаимодействия, т. е. глины. По этому поводу В. А. Ковда пишет: «Образуясь в результате выветривания, почвообразования и жизнедеятельности организмов, эти соединения вместе с тем отличаются сравнительно низкой растворимостью и потому практически повсеместно мигрируют в природных водах в форме насыщенных растворов, гидрозолей или тонких суспензий. Поэтому они легко выпадают в осадок на месте и вблизи мест их образования. В то же время, мигрируя в форме насыщенных растворов, они в *слабой, но заметной форме участвуют в процессах аккумуляции во всех природных зонах* (курсив наш.— *С. Ш.*), где происходит хотя бы частичное сезонное испарение природных вод» [там же, с. 175]. Нам остается только добавить: и там, где испарения практически нет, но происходит взаимодействие воды с горными породами.

Подводя итоги сказанному, отметим, что состав вод зоны гипергенеза — это сложная функция суммарного влияния атмосферных осадков, органического вещества и горных пород (рис. 6.8), что делает зависимым

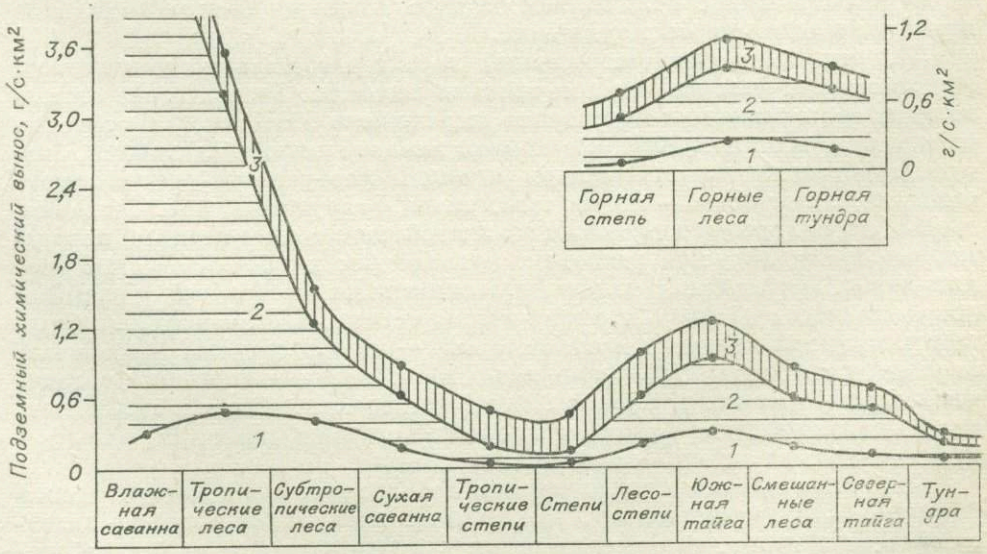


Рис. 6.8. Соотношение отдельных составляющих подземного химического выноса в ландшафтных зонах.

Составляющие выноса: *1* — литогенная, *2* — биогенная, *3* — атмогенная.

его от многих факторов. Вместе с тем каждый природный фактор формирования воды (см. гл. 3) не изолирован от других, а связан с ними определенными взаимоотношениями. Все это ставит задачу выявления соподчиненности ведущих факторов формирования состава вод [Шварцев, 1978]. Если рассмотреть связи между, скажем, атмосферными осадками, водообменом и составом вод, то совершенно очевидно, что не состав вод и не водообмен влияют на осадки, а наоборот, водообмен является производным осадков (конечно, и других факторов), а состав вод—производным водообмена. Если это так, то налицо следующая соподчиненность: атмосферные осадки → водообмен → состав воды. В этом ряду каждый следующий (после первого) фактор является производным впереди стоящего и одновременно определяющим для каждого из последующих.

Аналогичным образом можно рассмотреть связи между климатом, почвами и составом воды. Совершенно очевидна и здесь связь климат → → почва → состав воды, а не наоборот. Точно так же рельеф, как производное геологической структуры, влияет на водообмен и через него на состав воды, т. е. через промежуточные звенья, а не прямым образом.

Более сложные связи выявляются между геохимической средой, типом выветривания и составом воды. Как известно, тип выветривания определяется характером среды. Среда — сложная функция количественных соотношений взаимодействия воды с горными породами и органическим веществом, выражаемых через количество растворенных продуктов, источником которых, кроме того, являются атмосферные осадки. Поэтому между средой и составом вод также существует двусторонняя связь.

Все сказанное позволило автору расположить основные факторы, контролирующие состав подземных вод, в определенной соподчиненности, которая показана на рис. 6.9. Видно, что состав подземных вод не связан непосредственно ни с количеством атмосферных осадков, ни с рельефом местности, ни с типом горных пород, хотя каждый из них и оказывает определенное влияние на геохимию формирующихся растворов. Но характер этого воздействия проявляется через такие параметры, как биологическая продуктивность ландшафта, интенсивность водообмена, характер геохимической среды и т. п. Поэтому любые попытки искать связь состава подземных вод непосредственно с составом горных пород, характером рельефа или с количеством осадков являются бесплодными и не приводят к ожидаемым результатам.

На рис. 6.9 виден гетерогенный характер состава подземных вод, обусловленный различными источниками вещества. Генетические составляющие воды выделены на рисунке штриховыми линиями. Атмосферная составляющая определяется в основном климатическими факторами, биогенная — дополнительно составом и типом разрушения органического вещества, литогенная — кроме того, типом разрушения (выветривания) горных пород, средой и временем взаимодействия воды с горными породами, что контролируется рельефом, водообменом и проницаемостью горных пород. Любопытно отметить, что литогенная составляющая воды непосредственно связана с геохимическим типом выветривания, который контролируется характером среды, среда — интенсивностью водообмена, биологической продуктивностью ландшафта, типом разрушения органического вещества и т. д. Именно в такой последовательности и необходимо искать связи между составом воды, с одной стороны, климатом, рельефом и типом горных пород — с другой.

Рис. 6.9 отражает и определенную изолированность основных этапов формирования подземных вод. Так, атмосферные осадки в случае интенсивного испарения дают начало водам континентального засоления, которые содержат в небольшом количестве элементы из других источников. Наоборот, когда испарение небольшое, но воды изолированы от горных пород и находятся в тесной связи с органическим веществом, формируют-

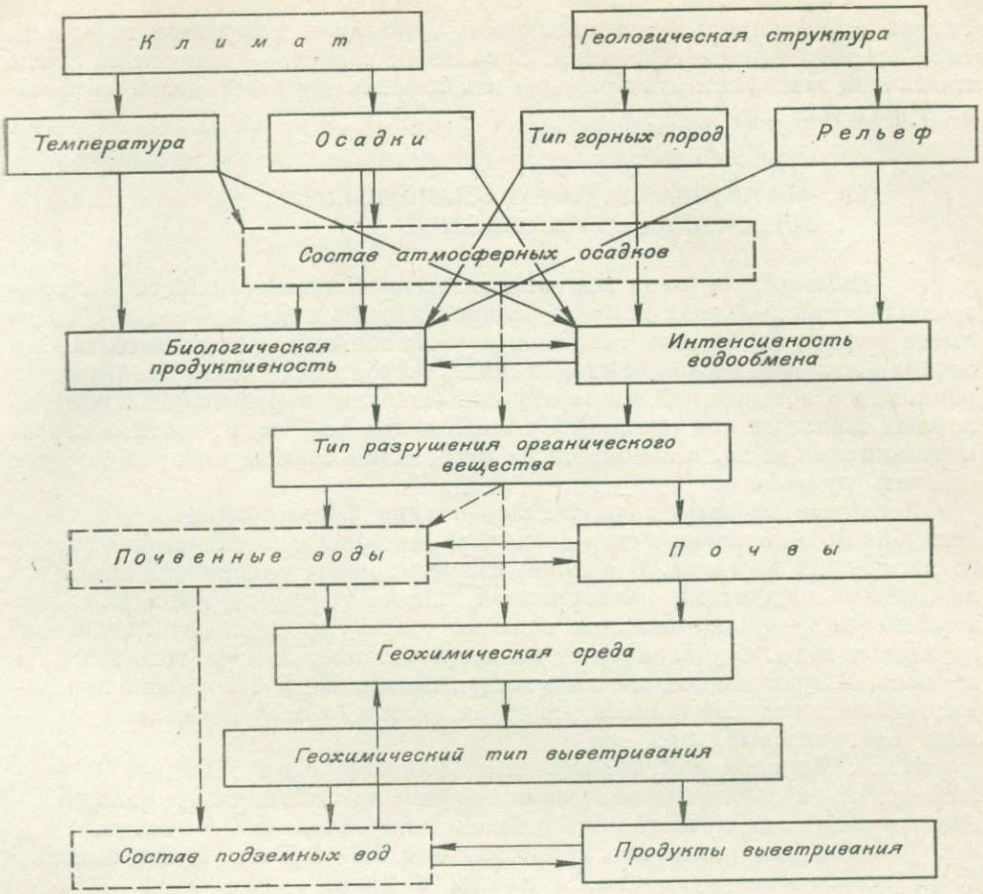


Рис. 6.9. Соподчиненность основных факторов формирования химического состава подземных вод.

ся болотные, почвенные и другие их типы, богатые биогенными элементами. Наконец, в случае длительного нахождения воды в пределах горных пород последние выступают в качестве главного источника химических элементов. При этом в условиях неравновесного характера системы вода — порода происходит непрерывное концентрирование химических элементов в растворе, что приводит к изменению характера геохимической среды.

Применительно к литогенному этапу формирования состава вод справедливо поэтому положение, согласно которому катионный состав воды представляет собой разность между составами разрушающихся пород и продуктов их выветривания. Вне алюмосиликатных пород это положение справедливо и в отношении анионов. В пределах же алюмосиликатов анионный состав воды не зависит от типа пород, а представляет собой продукт диссоциации самой воды (гидроксильная группа OH^-), химически связанный с конечным продуктом минерализации органического вещества (CO_2). Следовательно, природа анионов, в отличие от катионов, в этом случае является не литогенной, а гидрогенно-биогенной.

Наконец, на рис. 6.9 можно проследить и эволюцию состава воды, когда отсутствует влияние органического вещества, что в настоящее время встречается весьма редко, но было характерным для добиогенного этапа развития системы вода — порода. В этом случае решающая роль в формировании состава воды принадлежит таким факторам, как климат, тип

горной породы, рельеф, интенсивность водообмена, характер геохимической среды и тип выветривания. Зональный характер развития на Земле многих из этих факторов приводит и к зональному распределению состава грунтовых вод.

6.6. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА НАПОРНЫХ ВОД ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ

Помимо грунтовых вод зоны экзогенной трещиноватости в гидрогеологических массивах широко распространены напорные воды, связанные с зонами глубинных разломов и региональной трещиноватости. На поверхности они проявляются в виде восходящих, часто газирующих родников с повышенной температурой. Основными разновидностями напорных жильных вод считаются холодные пресные воды, азотные термы и углекислые воды, особенности формирования состава которых следует осветить подробнее.

Холодные пресные воды жильного типа формируются в разломах неглубокого заложения путем дренирования зоны трещиноватости гидрогеологических массивов. В высоко- и среднегорных районах разломы не заполнены продуктами выветривания, поэтому формирующиеся в них жильные и трещинно-жильные воды по составу напоминают трещинные грунтовые воды. С удалением от областей питания, по мере того как увеличивается продолжительность взаимодействия воды с горными породами, жильные воды по степени минерализации и составу все более отличаются от грунтовых вод.

Н. А. Маринов и В. М. Степанов [Гидрогеология СССР, 1969] указывают, что в зонах тектонических нарушений Забайкалья минерализация жильных вод низкогорных районов колеблется от 0,5—0,8 до 1 г/л при фоновой минерализации грунтовых вод 0,2—0,5 г/л. Среди анионов часто встречаются сульфаты, а иногда и хлор.

Существенные изменения степени минерализации и состава жильных вод отмечаются в зонах гидротермальной деятельности и тектонической переработки. Подземные воды таких зон содержат в значительных количествах железо, медь, свинец, цинк, молибден, хром, никель. Благодаря хорошей эманирующей способности зон разломов в подземные воды переходит радон. Поэтому многие жильные воды гранитных интрузий содержат повышенные количества радона (Западный и Восточный Саяны, Забайкалье, Енисейский кряж и др.).

Азотные термы. Так называют термальные воды, в растворенном газе которых преобладает азот. Эта разновидность подземных вод широко распространена в складчатых областях на участках глубоких и протяженных разломов. Чаще всего наблюдается их приуроченность к магматическим и метаморфическим породам, особенно к интрузиям гранитов; нередко по разломам азотные термы разгружаются в межгорные впадины Независимо от состава вмещающих пород азотные термы тяготеют к областям альпийской складчатости или территориям, обновленным новейшими горообразовательными движениями.

Повышенная сейсмическая активность весьма хорошо выделяет площади развития азотных терм. Молодые тектонические разрывы в сочетании со сложной сетью тектонических трещин, когда те и другие имеют «открытый» характер, выводят азотные термы на поверхность. Пиренеи, Апеннины, Альпы, Карпаты, Кавказ, Копет-Даг, Памир, Тянь-Шань, Алтай, Западный и Восточный Саяны, Прибайкалье, Приамурье, Охотская горная страна — вот далеко не полный перечень сейсмоактивных областей с широким развитием азотных терм. Такая связь не случайна. Она обусловлена повышенными тепловыми потоками из недр Земли в

Таблица 6.9

Основные группы азотных терм по ионно-солевому составу (по Л. Н. Барабанову и В. Н. Дислеру с изменениями и дополнениями Е. В. Пиннекера)

Группа терм	Состав терм	Типичный представитель	М, г/л	Формула ионно-солевого состава	H_2SiO_3, г/л	F, г/л	T, °C
1	Гидрокарбонатный натриевый, реже натриево-кальциевый	Могойский источник (Прибайкалье)	0,42	$\frac{HCO_3 74 SO_4 22}{Na 90 Ca 6}$	0,112	0,008	82
2	Сульфатно-гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-сульфатный натриевый или кальциево-натриевый	Белокуриха (Алтай)	0,30	$\frac{SO_4 40 HCO_3 36 Cl 13 F 10}{Na 94}$	0,043	0,007	37
3	Сульфатный натриевый или кальциево-натриевый	Горячинск (Прибайкалье)	0,7	$\frac{SO_4 77 (HCO_3 + CO_3) 17}{Na 87 Ca 11}$	0,068	0,002	53
4	Гидрокарбонатно-хлоридный или хлоридно-гидрокарбонатный натриевый	Талая (Магаданская область)	0,52	$\frac{Cl 31 HCO_3 23 F 16 SO_4 13}{Na 96}$	0,126	0,018	90
5	Сульфатно-хлоридный, хлоридно-сульфатный натриевый или кальциево-натриевый	Начики (Камчатка)	1,2	$\frac{SO_4 60 Cl 32}{Na 92 Ca 8}$	0,106	0,002	81
6	Хлоридный натриево-кальциевый или кальциево-натриевый	Чаплинский источник (Чукотка)	18,7	$\frac{Cl 100}{Na 61 Ca 39}$	0,079	—	83

сейсмоактивных районах. Например, в Байкальской рифтовой зоне, где широко развиты азотные термы, тепловой поток вдвое больше его средних значений на земной поверхности.

Разломы играют ведущую роль в питании и разгрузке термальных вод. Подавляющее большинство современных исследователей объясняет образование ресурсов азотных терм проникновением по разломам глубокого заложения инфильтрогенных вод на глубину 3—6 км и последующим выщелачиванием нагревающимися водами вмещающих пород [Барабанов, Дислер, 1968]. Движущей силой вод инфильтрации Д. Уайт [White, 1967] считает не только гидростатический напор, но и различие в плотности просачивающихся холодных вод по сравнению с нагретыми в недрах земли: первые стремятся вниз и за счет разницы в плотности вытесняют вторые.

Азотные термы отличаются слабой газонасыщенностью (до 25—35 мл/л), низкой минерализацией (редко более 0,5—2,0 г/л) и pH, превышающим 7. В ионно-солевом составе слабоминерализованных азотных терм преобладают сульфат или гидрокарбонат натрия, реже встречается хлорид натрия, что позволяет различать шесть групп азотных терм (табл. 6.9). Почти всегда они содержат кремнекислоту, сероводород, фтор, литий, радон и т. д. Температура колеблется от 20 до 100°С.

Слабая газонасыщенность азотных терм свидетельствует об атмосферном происхождении их газовой фазы. Вместе с тем некоторый избыток газов над возможно допустимым прихватом из воздуха (15—20 мл/л), а также отклонение отношения аргона к азоту от значений, свойственных воздуху, указывают на ионные источники поступления газов. Скорее всего, это процессы взаимодействия термальных вод и вмещающих пород. Изучение изотопных отношений Ar^{40}, Ar^{38}, Ar^{36}, проведенное Ю. А. Шуколюковым и И. Н. Толстихиным (1965), подтвердило воздушное происхождение газовой фазы азотных терм. Однако некоторая часть газов, по мнению этих исследователей, имеет ювенильное происхождение.

Степень минерализации и особенности ионно-солевого состава азотных терм представляют результат выщелачивания инфильтрогенными водами вмещающих (преимущественно магматических или метаморфических) пород. Относительная «инертность» пород не обеспечивает сколько-нибудь высокого содержания солей и отдельных компонентов в водах. При низкой минерализации обогащение вод происходит главным образом элементами с хорошей миграционной способностью. Среди анионов преобладает HCO_3^- или, реже, при наличии в породах сульфидов, сульфат-ион. Тот и другой хорошо мигрируют с натрием. Несмотря на высокую подвижность хлора, его накопление затруднено из-за низкого содержания в породах (исключение составляют осадочные толщи). Микрокомпонентный состав азотных терм в каждом конкретном случае также может быть объяснен процессами выщелачивания. Это касается, в частности, фтора, лития, бора, вольфрама, меди, радона и т. д.

Наличие сульфата предопределяет возможность образования в условиях восстановительной геохимической обстановки сероводорода, который в зависимости от pH образует недиссоциированную форму, или гидросульфид. «Сернистые» термы широко распространены в Пиренеях, Закавказье, Прибайкалье, Монголии. Интересно, что название Пиренеи переводится как «благословенная страна серы» [Овчинников, 1963].

Обогащение кремнекислотой происходит в условиях повышенных температур и давлений. При температуре свыше 60° в слабоминерализованных термах на нее приходится более 50% общей минерализации. Между температурой и концентрацией кремнекислоты существует ясно выраженная зависимость (рис. 6.10). Л. Н. Барабанов и В. Н. Дислер (1968) появление кремнекислоты связывают частично с растворением кварца, но основное значение придают гидролизу алюмосиликатов и силикатов.

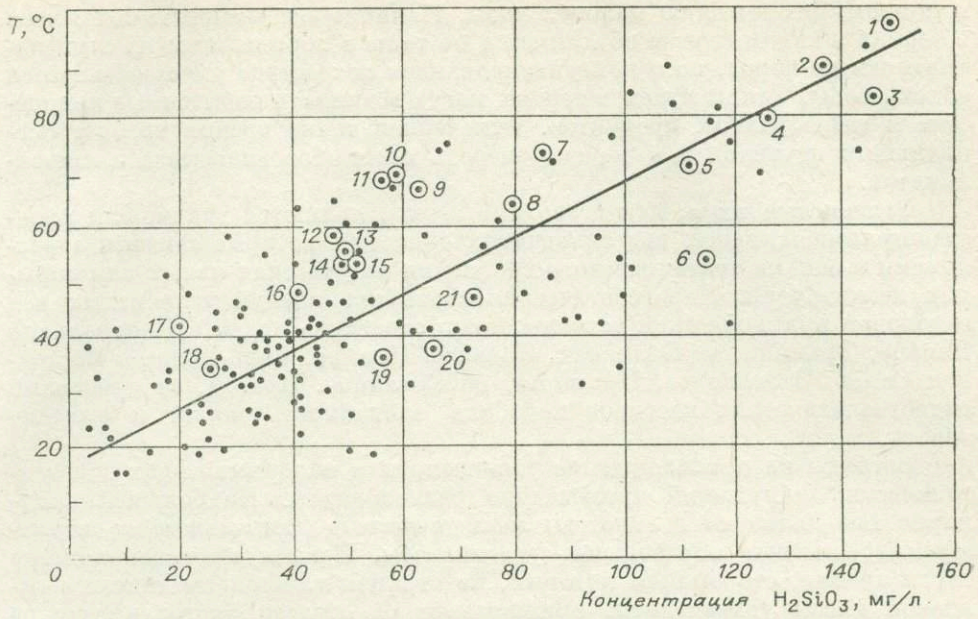


Рис. 6.10. Зависимость содержания кремнекислоты от температуры [Барабанов, Дислер, 1968]. Термальные источники:

1 — Ходжа Оби-Гарм; *2* — Талая; *3* — Уш-Белдир; *4* — Начики; *5* — Кульдур; *6* — Анненские воды; *7* — Гаргинский; *8* — Нижняя Паратунка; *9* — Питателевский; *10* — Средняя Паратунка; *11* — Ташкент; *12* — Ак-Су; *13* — Иссык-Ата; *14* — Горячинск; *15* — Оби-Гарм; *16* — Сары-Агач; *17* — Джелал-Абад; *18* — Пхалтубо; *19* — Белокуриха; *20* — Копал-Арасан; *21* — Рахмановские.

Переход в раствор усиливается, если вода насыщена сульфатом или гидрокарбонатом натрия, фторидами и хлоридами.

Несколько необычную группу азотных терм, которая не приведена в табл. 6.9, представляют минерализованные (до 35 г/л) хлоридные натриево-кальциевые и кальциево-натриевые воды. Такие термы выходят из разломов магматических и метаморфических пород по берегам Чукотского и Охотского морей на Северо-Востоке СССР. Появление подобных терм, как полагает В. Г. Гольдтман (1967), объясняется инфильтрацией по разломам морской воды и последующей ее метаморфизацией, выражающейся в катионном обмене натрия воды на кальций породы и в биогеохимическом восстановлении сульфатов. Морская вода разбавляется пресными метеогенными водами, которые движутся со стороны континента.

Приведенные сведения указывают на то, что формирование состава азотных терм происходит главным образом с участием инфильтрогенных вод. Этот вывод полностью подтверждается данными изотопных вариаций водорода и кислорода. Однако нельзя полностью исключать эманаций из глубоких частей земных недр. Ювенильное происхождение могут иметь редкие газы, частично азот, некоторые элементы (ртуть, мышьяк, литий и др.), а в отдельных случаях хлор [Ткачук, 1959; Ломоносов, 1974]. Тем не менее, если магматогенные воды и участвовали в образовании азотных терм, то влияние их на газовый и ионно-солевой состав было незначительным.

Интересная точка зрения на формирование состава азотных терм высказана недавно С. Л. Шварцевым (1975], который считает, что при анализе условий формирования гидротерм необходимо учитывать уменьшающийся с глубиной их объем. Гидролиз алюмосиликатов в зависимости от характера геохимической среды приводит к образованию вторичных продуктов, переводу в раствор подвижных в данных условиях элементов и

к ионному разложению молекул воды. Наличие «избыточных» элементов в термах в таком случае объясняется не только постепенным их выщелачиванием из пород, но и концентрированием вследствие уменьшающегося объема воды. Таким путем в термах могут возникать избыточные количества и газообразных продуктов. Отмеченная точка зрения требует специального изучения и в первую очередь масштабов гидролиза алюмосиликатов.

Углекислые воды, как и азотные термы, являются типичными представителями жильных вод складчатых областей, которые связаны с разломами и зонами тектонического дробления на участках явных или скрытых неоинтрузий. Парагенетическая связь проявлений углекислых вод с молодой вулканической деятельностью отчетливо видна в Центральной Европе, Франции, на Балканах, Кавказе, Памире, Тянь-Шане, в Восточном Саяне, Забайкалье, Приморье, на Сахалине. Правда, за пределами гидрогеологических массивов подобная зависимость может и отсутствовать.

Взгляды на происхождение углекислоты в напорных водах зон тектонических нарушений чрезвычайно разнообразны. Наибольшей популярностью пользуются гипотезы *магматического* (*ювенильного*) *и термометаморфического* образования углекислоты. Есть и противоположные точки зрения, сторонники которых, не отрицая глубинного генезиса основной массы углекислоты, приписывают ей отчасти биогеохимическое (за счет окисления органических веществ) или экзогенное (в результате проникновения по трещинам и термодиффузионного разделения газов атмосферы) происхождение. Универсального значения две последние точки зрения, развиваемые соответственно А. В. Щербаковым (1959) и А. А. Смирновым (1955), не получили, хотя вероятность образования углекислоты в подземных водах различными путями возможна.

Приуроченность выходов углекислых вод к областям молодого вулканизма указывает на возможное появление углекислоты из магмы. Действительно, углекислота относится к числу основных компонентов, поступающих при вулканической деятельности. Следы молодых интрузий и лавовых потоков, возраст которых обычно не древнее палеогена, почти всегда сопровождают выходы углекислых вод. Поэтому углекислота может рассматриваться как низкотемпературный продукт затухающей вулканической деятельности. На появление углекислых вод таким путем указывали еще Э. Зюсс и его многочисленные последователи. Аналогичные взгляды разделяют и современные ученые, изучавшие углекислые воды Кавказа (Ф. А. Макаренко, И. Я. Пантелеев), Забайкалья (В. Г. Ткачук, Н. И. Толстихин) и Центральной Европы (К. Фрикке, Я. Етел, М. Коларшева). Магматическая природа углекислоты, по мнению К. Фрикке [Fricke, 1968], подтверждается результатами изучения изотопных равновесий C^{13}/C^{12}.

Однако источником углекислоты являются не только вулканические эксгаляции. Будучи показателем затухающей вулканической деятельности, она образуется в гораздо больших количествах после внедрения магмы в процессе ее температурного воздействия на окружающие породы. А. М. Овчинников (1953, 1963) и В. В. Иванов (1956, 1965) считают региональный термометаморфизм основной причиной появления углекислоты, полагая, что она выделяется при нагревании любых пород. Особенно сильно углекислота выделяется при соприкосновении магмы, содержащей кремнезем, с ассимилированными ею карбонатными разностями по схеме $CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$. При участии воды процесс усиливается за счет гидролиза карбонатов.

Из очагов магматизма или зон метаморфизма углекислота мигрирует к местам разгрузки, насыщая подземные воды в разломах или участках дробления пород. По безводным трещинам она может выходить на по-

верхность в виде «сухих» газовых струй. Такие выходы встречаются вблизи чехословацкого курорта Франтишковы Лазне и Чойганских углекислых источников в Восточном Саяне.

Углекислота поступает в подземные воды различного генезиса, когда разломы секут кристаллические породы. Она насыщает главным образом инфильтрогенные воды выщелачивания, хотя это не исключает заимствования некоторых элементов из магматического очага (лития, мышьяка, ртути и т. д.). В артезианских бассейнах, прилегающих к горным сооружениям, углекислые воды формируются также и за счет седиментогенных вод. Наличие углекислоты резко увеличивает выщелачивающую способность подземных вод. Поскольку насыщение углекислотой происходит на разных глубинах и в различных геолого-структурных условиях и водовмещающих породах, углекислые воды характеризуются чрезвычайно разнообразным ионно-солевым составом, минерализацией и температурой даже в пределах относительно небольшой территории.

Минерализация углекислых вод выше, чем у азотных терм, но стадии концентрирования рассолов они достигают крайне редко. Большей частью это соленые воды, которые, следуя А. М. Овчинникову (1963), по ионно-солевому составу разделяются на пять основных групп и несколько типов (табл. 6.10). В гидрогеологических массивах встречаются главным образом три первых типа, остальные чаще всего принадлежат артезианским бассейнам.

Углекислые воды типа «дарасун» и «нарзан» наиболее широко распространены в верхней части гидрогеологических массивов и выходят на поверхность по разломам из карбонатных или песчано-глинистых пород, на контакте с различными интрузиями или эффузивными образованиями. Как правило, в карбонатных толщах у них повышенная (до 3—5 г/л) минерализация, а в песчано-глинистых и магматических породах не превышает 1—1,5 г/л (Забайкалье). Подобная зависимость степени минерализации от вещественного состава пород указывает на формирование ионно-солевого состава преимущественно за счет выщелачивания, которое ускоряется присутствием углекислоты в подземных водах. В ряде случаев вряд ли следует исключать влияние подтока вод иного состава.

Если углекислые воды первой группы, за редким исключением, являются холодными, то в остальных группах (см. табл. 6.10) встречаются углекислые термы с температурой, достигающей 60—80°С. В отличие от холодных вод углекислые термы имеют более высокую минерализацию, хотя и содержат значительно меньше растворенной углекислоты.

Углекислые воды сложного анионного состава с преобладанием среди катионов натрия формируются на контакте магматических и осадочных пород в зонах пересечения разломов разнообразной ориентировки. К числу таких месторождений относятся Железноводск и Пятигорск на Северном Кавказе, Карлови-Вари, Марианские и Франтишковы Лазне в Западной Чехии, Джермук в Армении, Исти-Су в Азербайджане. В одной из последних работ Е. В. Посохов (1972) склонен считать сульфат-ион углекислых вод чехословацкого курорта Карлови-Вари продуктом преобразования вулканической эманации SO_2. Но такое предположение, как и вопрос о появлении хлора ювенильным путем во Франтишковых Лазнях [Myslil, Vacl, 1966], остается гипотетическим, хотя имеющиеся данные об изотопном составе минерализованных углекислых вод Западной Чехии допускают некоторое участие магматогенных флюидов в их формировании. Вместе с тем появление сульфата и хлора можно объяснить также процессами взаимодействия инфильтрогенных вод с вмещающими породами [Овчинников, 1963]. Последнее в региональном плане более вероятно.

Воды третьей группы формируются в интенсивно дислоцированных флишевых отложениях, содержащих интрузии и эффузивы (Боржоми

Таблица 6.10

Основные группы и типы углекислых вод по ионно-солевому составу (по А. М. Овчинникову с изменениями Е. В. Пиннекера)

Группа вод	Состав вод	Типичный представитель	CO_2, г/л	М, г/л	Формулы ионно-солевого состава	T, °С
1	Гидрокарбонатный магниево-кальциевый или кальциевый (холодные)	Дарасун	До 3,5	<1,0—1,5	$\frac{HCO_3 89 SO_4 9}{Ca51Mg26}$	1—10
		Нарзан (сульфатный)	До 3,0	До 4,0	$\frac{HCO_3 55 SO_4 45}{Ca56Mg30Na12}$	20
2	Сложного анионного состава преимущественно натриевый (горячие)	Железноводский (радоно-радиевые)	0,25—0,75	До 6,5	$\frac{SO_4 40 HCO_3 40 Cl20}{Na89Ca6Mg5}$	37
		Пятигорский	1,0	До 6,3	$\frac{Cl42 HCO_3 36 SO_4 22}{Na65Ca27}$	37
3	Гидрокарбонатный натриевый (холодные и теплые)	Боржоми (бессульфатный)	До 2,0	До 10	$\frac{HCO_3 85 Cl15}{Na88Ca7}$	14—35
		Виши (с сульфатами)	До 2,0	До 10	$\frac{HCO_3 79 SO_4 13}{Na84Ca8}$	14—15
4	Хлоридно-гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-хлоридный натриевый (холодные и теплые)	Ессентуки (местами обогащенные иодом)	До 2,5	До 12	$\frac{HCO_3 60 Cl40}{Na89Ca6}$	До 37
		Джульфинский (с повышенным содержанием мышьяка)	До 2,5	До 25	$\frac{Cl63 HCO_3 30}{Na92Ca6}$	До 37
5	Хлоридный натриевый	Арзни	До 2,7	До 30	$\frac{Cl68 HCO_3 24}{Na75Mg15}$	До 37 и выше
		Наугейм	1—3	До 95	$\frac{Cl94 HCO_3 6}{Na85Ca15}$	До 33

в Закавказье, Виши во Франции, Поляна Квасова на Западной Украине и т. д.), песчано-глинистых породах, подстилаемых изверженными и метаморфическими породами (Балей в Забайкалье и Ласточка в Приморье), или метаморфических толщах на контакте с кислыми интрузиями (Чойган и Шутхулай в Восточном Саяне).

А. М. Овчинников и В. В. Иванов рассматривают воды типа «боржоми» как древние инфильтрогенные, сформировавшие состав в результате выщелачивания карбоната кальция и последующего катионного обмена кальция воды на натрий породы по реакции Гедройца. По Е. В. Посохову, гидрокарбонат натрия образуется в результате диссоциации угольной кислоты; поскольку породы разрушены и кристаллические решетки минералов имеют рыхлое строение, ион H^+ легко вытесняет Na^+ из пород и переводит в воду. Е. В. Посохов считает, что накоплению соды благоприятствуют тектонические разломы, прикрытые сверху чехлом слабопроницаемых пород. Наличие такого чехла затрудняет водообмен и обеспечивает более полное вытеснение натрия из пород.

Присутствие органических веществ в гидрокарбонатных натриевых водах вызывает процесс десульфатизации, и они становятся бессульфатными. Таковы углекислые воды в Боржоми, Ласточке, Шутхулае и т. д. Наряду с ними широко распространены гидрокарбонатные натриевые воды, которые в заметных количествах содержат сульфаты (Виши во Франции, Крыница в Польше и Дилижан в Армении).

Углекислые воды четвертой и пятой групп встречаются за пределами гидрогеологических массивов (Ессентуки и Джульфа на Кавказе, Малкинские и Синегорские на Дальнем Востоке, Сойминские на Западной Украине, Лугачевице в Словакии, Эмс в ФРГ и т. д.). Эти воды формируются в межгорных или предгорных бассейнах за счет выщелачивания соленосных пород или преобразования ионно-солевого комплекса древних ископаемых вод бассейнов седиментации. Отсюда их высокая минерализация, достигающая 30—90 г/л.

ЛИТЕРАТУРА

Анисимова Н. П. Криогенная метаморфизация химического состава подземных вод (на примере Центральной Якутии).— В кн.: II Международная конференция по мерзлотоведению. Вып. 5. Якутск, 1973, с. 5—12.

Антипов-Каратаев И. Н. Вопросы происхождения и географического распространения солонцов в СССР.— В кн.: Мелиорация солонцов в СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 11—268.

Базилевич Н. И. Геохимия почв содового засоления. М.: Наука, 1965. 352 с.

Барабанов Л. Н., Дислер В. Н. Азотные термы СССР. М., 1968. 120 с.

Баталин Ю. В., Касимов Б. С., Станкевич Е. Ф. Месторождения природной соды и условия их образования. М.: Недра, 1973. 207 с.

Беляев Л. И., Овсяный Е. И. Исследование микроэлементов в атмосферных осадках в прибрежном районе в связи с некоторыми вопросами химической океанографии.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 51. М., 1969, с. 3—12.

Гидрогеология СССР. Т. 21. Читинская область. М.: Недра, 1969. 443 с.

Гольдтман В. Г. К вопросу о формировании береговых терм Северо-Востока СССР.— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1967, с. 74—80.

Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнева Е. С., Свистов П. Ф. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1964. 209 с.

Иванов В. В. Гидрогеология главнейших типов минеральных вод.— В кн.: Основы курортологии. Т. 1. М.: Медгиз, 1956, с. 44—99.

Иванов В. В. Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны. Автореф. докт. дис. М., 1965. 39 с.

Ковда В. А. Основы учения о почвах. М.: Наука, 1973. Кн. 1, 448 с.; кн. 2, 468 с.

Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 167 с.

Кононова Р. С. Гидрохимическая зональность подземных вод как один из показателей палеомерзлотных условий.— В кн.: Подземные воды криолитосферы. Якутск, 1973, с. 90—94.

Курачев В. М. Химический состав лизиметрических вод солонцов Центральной Барабы.— Изв. СО АН СССР, 1971, вып. 2. Серия биол. наук, с. 20—24.
Ломоносов И. С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 167 с.
Максимович Г. А. Химическая география вод суши. М.: Географиздат, 1955. 328 с.
Миграция химических элементов в подземных водах СССР./Зверев В. П., Кононов В. И., Ильин В. А. и др. М.: Наука, 1974. 239 с.
Миртов Б. А. Газовый состав атмосферы Земли и методы его анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 262 с.
Никольская Ю. П., Мошкина И. А. К вопросу образования соды в природе химическим путем. Новосибирск, 1958.
Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных» водах.— В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 238—248.
Овчинников А. М. Минеральные воды. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.
Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
Полынов Б. Б. О геологической роли организмов.— Вопросы географии, 1953, сб. 33, с. 45—64.
Пономарева В. В. К вопросу о кислотно-основных свойствах лизиметрических вод в подзолистых почвах.— Почвоведение, 1973, № 5, с. 128—134.
Пономарева В. В., Сотникова Н. С. Закономерности процессов миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах (лизиметрические наблюдения).— В кн.: Биохимические процессы в подзолистых почвах. Л.: Наука, 1972, с. 6—55.
Посохов Е. В. Факторы формирования химического состава атмосферных осадков.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 46. М., 1968, с. 15—31.
Посохов Е. В. Происхождение содовых вод в природе. Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 155 с.
Посохов Е. В. Сульфатные воды в природе — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 58. М., 1972. 167 с.
Родин Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. М.: Наука, 1965. 253 с.
Самарина В. С. Гидрогеохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 360 с.
Смирнов А. А. О природе CO_2 углекислых подземных вод.— Сов. геология, 1955, № 44, с. 87—99.
Ткачук В. Г. Формирование термальных вод Саяно-Байкальской горной страны.— В кн.: Труды Второго совещания по подземным водам и инженерной геологии Восточной Сибири. Вып. 1. Иркутск, 1959, с. 44—59.
Толстихин Н. И. Гидрогеология Земли и криосфера.— В кн.: Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1971, с. 28—33.
Тютюнов И. А. Введение в теорию формирования мерзлых пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 108 с.
Филатов К. В. Силикатные воды и их место в горизонтальной гидрохимической зональности.— Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 3, с. 663—666.
Шварцев С. Л. Некоторые особенности формирования химического состава подземных вод в условиях развития многолетнемерзлых пород.— В кн.: Труды научно-технического совещания по гидрогеологии и инженерной геологии. Вып. 3. М.: Недра, 1970, с. 161—167.
Шварцев С. Л. О некоторых вопросах эволюции объема и состава подземных инфильтрационных вод в алюмосиликатных породах.— Геохимия, 1975, № 6, с. 905—917.
Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
Шуколюков Ю. А., Толстихин И. Н. Ксенон, аргон и гелий в некоторых природных газах.— Геохимия, 1965, № 7, с. 801—812.
Щербаков А. В. Роль экзогенного метаморфизма в формировании природных газов литосферы и подземной гидросферы.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. Сб. 16, М., 1959, с. 12—26.
Al-Droubi A. Geochimie des sels et des solutions concentrée par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tehad. Strasbourg, 1976. 177 p.
Carroll D. Rainwater as a chemical agent of geologic processes.— Rev. Water Supply Paper, 1962, 1535-G. 18 p.
Duce R. A., Winchester I. W., Van Nahl. Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere.— J. Geoph. Res., 1965, v. 70, p. 1775—1799.
Feth I. H., Rogers S. M., Roberson C. E. Chemical composition of snow in the Nothern Sierra Navada and other areas.— Geol. Surv. Water Supply Paper, 1964, 1535-J, p. 39.
Fricke K. Zur Entsteung von CO_2 — Gas — Lagerstatten — XXIII.— In: Intern. Geol. Congress (Prague), 1968, v. 17, p. 205—212.
Gorham E. On the acidity and salinity of rain.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1955, N 7, p. 231—239.
Kelley W. P. Alkali soils, their formation, properties and reclamation. N. Y., 1951.
Mysli1 V., Vacl J. Zäpadoceska Lazenska oblast. Praha: Academia, 1966. 303 p.

Sugawara K. Chemical composition of rain in Japan.— J. Earth Sci. Nagaia Univ., 1967, N 1—2.
White D. E. Some principes of geyser activity, mainly from Steamboat Springs, Nevada.— Am. J. Sci., 1967, v. 265, N 8, p. 641—684.

7. ГЕОХИМИЯ И МЕТАМОРФИЗАЦИЯ СОСТАВА ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННОГО ЦИКЛА

Подземные воды седиментационного цикла начинают формироваться в исходных морских или озерных бассейнах, геологическая история развития которых весьма разнообразна, поэтому захороненные рассолы различны по составу и солености. Важнейшим фактором, определяющим характер растворенных солей в поверхностных водоемах, выступает степень испарительной концентрации. Рассмотрим поэтому вначале основные закономерности изменения состава поверхностных вод на разных этапах их солнечного концентрирования, а затем проследим направленность их метаморфизации, а также факторы, контролирующие эволюцию состава воды, в различных геолого-структурных условиях захоронения.

7.1. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МОРСКИХ И ОЗЕРНЫХ ВОД НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ СОЛНЕЧНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Изучением характера изменения морских и озерных вод в процессе солнечного концентрирования в лабораторных и полевых условиях занимались Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, М. Г. Валяшко, А. И. Дзенс-Литовский, Т. В. Галаховская, И. К. Жеребцова, И. Н. Волкова, А. Аль-Друби, А. И. Азизов, Л. Н. Гомонова и др. Ими показано, что в процессе испарения происходит накопление растворенных в морской воде солей и она становится насыщенной по отношению к все большему числу химических соединений. Как только достигается насыщение тем или другим компонентом, он начинает выделяться в осадок, и сразу его накопление в растворе резко замедляется.

В табл. 7.1 приведен состав океанической воды, рассолов и солей, образующихся в процессе лабораторного испарения в моменты, отвечающие началу кристаллизации соответствующей соли, в так называемых узловых точках. Выявленные в лабораторных условиях закономерности были подтверждены наблюдениями в естественных обстановках на примере рассолов оз. Сасык-Сиваш, зал. Кара-Богаз-Гол, которые питаются морской водой. Поэтому приведенные в табл. 7.1 данные М. Г. Валяшко (1962) можно считать достаточно представительными.

Из таблицы видно, что сначала нормальная морская вода в процессе испарения теряет кальциевые соли (карбонат и сульфат), затем начинает кристаллизоваться главный солевой компонент — галит и идет обогащение рассолов магнезиальными и калийными солями. Когда сумма солей в рассоле достигает 325 г/кг, начинается кристаллизация сульфатов магния, а вскоре и калийных солей. Рассолы все больше и больше обогащаются хлоридами магния.

Следовательно, наиболее характерными чертами морских рассолов, формирующихся в результате солнечного концентрирования, являются высокая степень насыщенности их сульфатными и хлоридными солями натрия и магния (причем до стадии садки эпсомита натрий доминирует

Таблица 7.1

Состав океанической воды различной степени сгущения [Валяшко, 1962]

Стадия сгущения морской воды	Жидкая фаза, г/кг								Твердая фаза
	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	KCl	NaBr	Сумма солей	
Нормальная океаническая вода	0,134	1,276	2,305	3,385	27,667	0,763	0,09	35,62	—
Начало садки:									
гипса	0,34	4,90	9,50	14,90	99,10	2,40	0,26	131,40	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
галита	0,52	0,460	21,0	33,40	214,1	5,20	0,59	275,27	$CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl$
эпсомита	2,24	Сл.	89,2	158,2	50,5	22,9	2,72	325,76	$CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$
сильвина	Не опр.	»	75,5	169,1	33,8	49,2	Не опр.	327,6	$NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O + KCl$
карналлита	3,01	»	64,4	218,4	24,4	41,6	3,9	345,5	$NaCl + MgSO_4 \cdot 6H_2O + KCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Эвтоника	4,57	»	39,9	308,6	10,5	1,9	5,99	371,46	$NaCl + MgSO_4 \cdot 6H_2O + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Таблица 7.2

Химический состав вод оз. Чад и прилегающих польдеров (мг/кг H_2O)

Место отбора проб воды	Степень концентрирования	P_{CO_2}, Па	pH	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SiO_2	Сумма
р. Чари	1,0	$10^{2,1}$	7,6	51,0	0,05	0,7	2,7	4,2	6,8	3,4	22,0	91
оз. Чад у южной плотины	4,6	$10^{2,2}$	8,0	147	0,24	3,1	10,0	19,1	16	7,7	46,8	250
оз. Чад, северо-восток	9,1	$10^{1,5}$	8,9	284	4,3	6,4	18,3	37,6	29	14,9	51,5	446
Архипелаг, северо-восток	15,7	$10^{1,5}$	9,0	440	7,7	11,3	33,6	65,0	42	20,5	63,5	684
Вода польдеры	92,2	$10^{1,9}$	9,0	1 122	38,5	31,5	117	382	4,6	4,8	110	1 811
» »	164,4	$10^{1,9}$	9,2	1 940	78,8	51,0	200	682	4,7	4,8	120	3 082
» »	405,6	$10^{2,2}$	9,2	4 260	195	149	176	1 665	Сл.	Сл.	150	6 595
оз. Джикар	922	$10^{1,4}$	9,9	11 400	665	363	1 450	3 820	16	29,0	229	17 972
оз. Боду	3 222	$10^{1,6}$	9,9	36 400	720	2 160	2 500	13 300	12	21,6	135	55 249
Искусственное выпаривание воды из р. Чари	20 374	—	9,93	157 210	6775	11 600	54,100	98 200	Сл.	Сл.	244	328 129

над магнием, а затем, наоборот, магний над натрием), исключительная бедность солями кальция, наличие в повышенных и высоких концентрациях калия, брома, бора и в относительно высоких — рубидия и лития [Валяшко, 1962; Жеребцова, Волкова, 1966]. Несмотря на образование ряда собственных минералов или изоморфных примесей, в концентрирующихся рассолах вплоть до эвтоники растут содержания хлора, магния, брома, бора, лития и рубидия, до стадии садки сильвина — калия, эпсомита — сульфат-иона, галита — натрия, гипса — стронция. Воды из хлоридных натриевых на начальных стадиях концентрирования постепенно трансформируются на последних стадиях в хлоридные магниевые.

Следует подчеркнуть, что до сего времени детали поведения большинства микрокомпонентов, а также формы нахождения макрокомпонентов в концентрирующихся морских рассолах не изучены. Отсутствуют надежные данные по содержанию карбонатных солей, кремнезема, продуктов диссоциации угольной кислоты, по парциальному давлению газов, величинам pH и Eh и другим параметрам. Все это затрудняет изучение проблемы метаморфизации морских рассолов в процессе захоронения в бассейнах седиментации в ходе геологического круговорота.

Более разнообразны по составу рассолы, формирующиеся в бессточных озерах, которые в зависимости от конкретных условий могут быть сульфатными, хлоридными или содовыми. В качестве примера в табл. 7.2 приведен состав содовых вод, формирующихся на различных участках оз. Чад, по данным А. Аль-Друби [Al-Droubi, 1976]. В этих условиях формируются сильнощелочные воды гидрокарбонатного натриевого состава с повышенным содержанием сульфатов и хлоридов натрия и практически

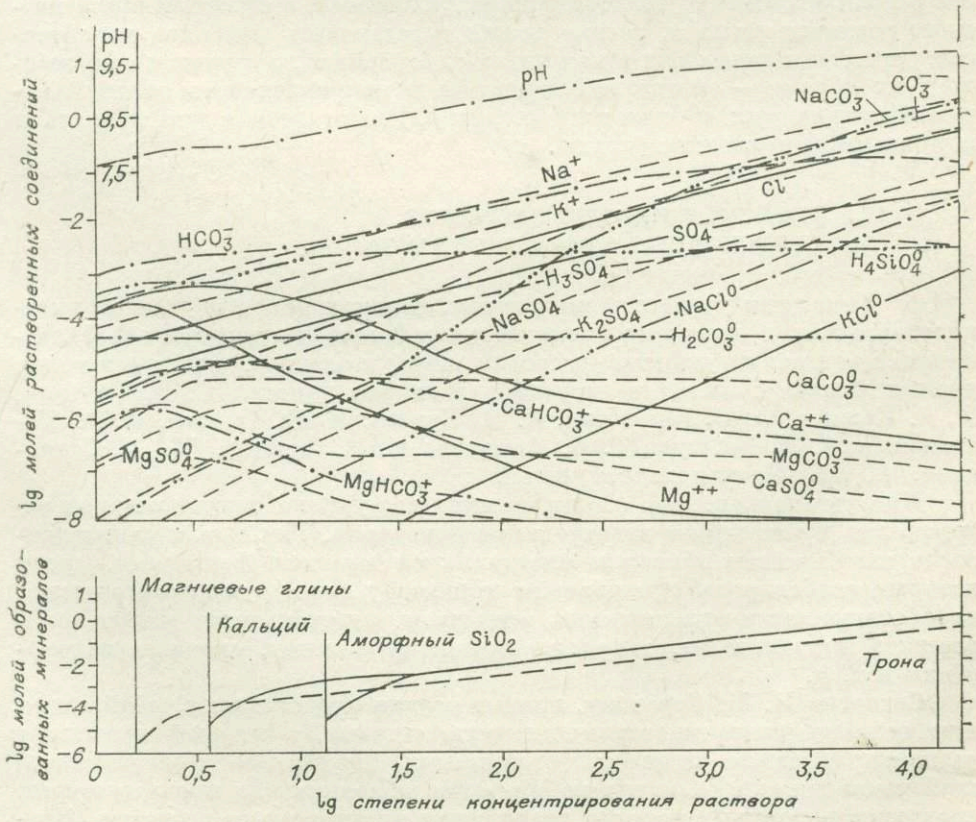


Рис. 7.1. Эволюция форм миграции ведущих элементов и количества выпадающих солей в процессе испарительной концентрации вод р. Чари (район оз. Чад).

с полным отсутствием солей кальция и магния, в которых активно концентрируются калий и кремнезем.

Последовательное выпаривание в естественных условиях, как и в случае морских вод, приводит к последовательному насыщению и соответственно к осаждению магнезиальных глин, кальцита, аморфного кремнезема и троны. Глинистые минералы (монтмориллонит) и кальцит образуются на самых ранних стадиях сгущения речной воды, когда сумма солей составляет соответственно 130 и 218 мг/кг. Аморфный кремнезем выпадает из раствора при pH 8,24, солености 616 мг/кг и содержании SiO_2, равном 124,8 мг/кг. Трона ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) образуется на последних стадиях сгущения, когда сумма солей в растворе превышает 320 г/кг.

На рис. 7.1 отражены основные формы нахождения в растворе ведущих химических элементов. Нетрудно видеть, что на всех этапах концентрирования в растворе накапливаются соединения натрия (Na^+, $NaCl^0$, $NaCO_3^-$, $NaSO_4^-$), калия (K^+, KCl^0, KSO_4^-), кремния ($H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$), хлора (Cl^-, KCl^0, $NaCl^0$) и производные H_2CO_3 (HCO_3^- и CO_3^{2-}). Различные формы магния и кальция не концентрируются даже на первых этапах испарения воды.

Приведенные материалы показывают, что состав вод бассейнов седиментации в момент их захоронения может быть достаточно разнообразным. Вместе с тем нельзя не обратить внимания на то, что каждому этапу эволюции состава поверхностных рассолов соответствует строго определенный набор ассоциирующих с ними геологических образований (глинистых минералов, карбонатов, сульфатов и хлоридов). Поэтому, рассматривая геохимию подземных вод того или иного бассейна в совокупности с конкретными его геологическими условиями, с историей геологического развития региона, всегда можно восстановить наиболее характерные черты подземных вод в момент их захоронения, а с учетом современного их объема — определить масштабы и направленность явлений метаморфизации (см.: «Общая гидрогеология. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах»).

7.2. ГЕОХИМИЯ ИЛОВЫХ РАСТВОРОВ СОВРЕМЕННЫХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Усилиями ученых разных стран, занимающихся изучением океанического дна, в последнее время получен большой и интересный фактический материал по иловым растворам морей и океанов. Среди советских ученых большой вклад в изучение этих вод внесли С. В. Бруевич, П. А. Крюков, О. В. Шишкина, А. Н. Бунеев, Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова, А. Е. Бабинец, Т. И. Горшкова, Н. М. Страхов, Н. Д. Старикова, А. Ю. Митропольский и др.

Ими установлено, что состав морских вод уже на ранних стадиях захоронения претерпевает значительные изменения. Глубина и направленность такой метаморфизации определяются многими факторами, среди которых особая роль принадлежит характеру формирующихся осадков, их обогащенности органическим веществом, интенсивности микробиологической деятельности, гидродинамическому режиму, скорости захоронения и т. д.

Согласно Н. М. Страхову, иловые осадки представляют собой сложную неравновесную многокомпонентную систему, в которой протекают разнонаправленные процессы разрушения (диагенного выветривания) слабоизмененных в областях мобилизации обломков или промежуточных продуктов первичных пород и разложения органического вещества. Претерпевают изменения и попавшие в осадок продукты гипергенеза. При этом ведущая роль отводится органическому веществу как наиболее ре-

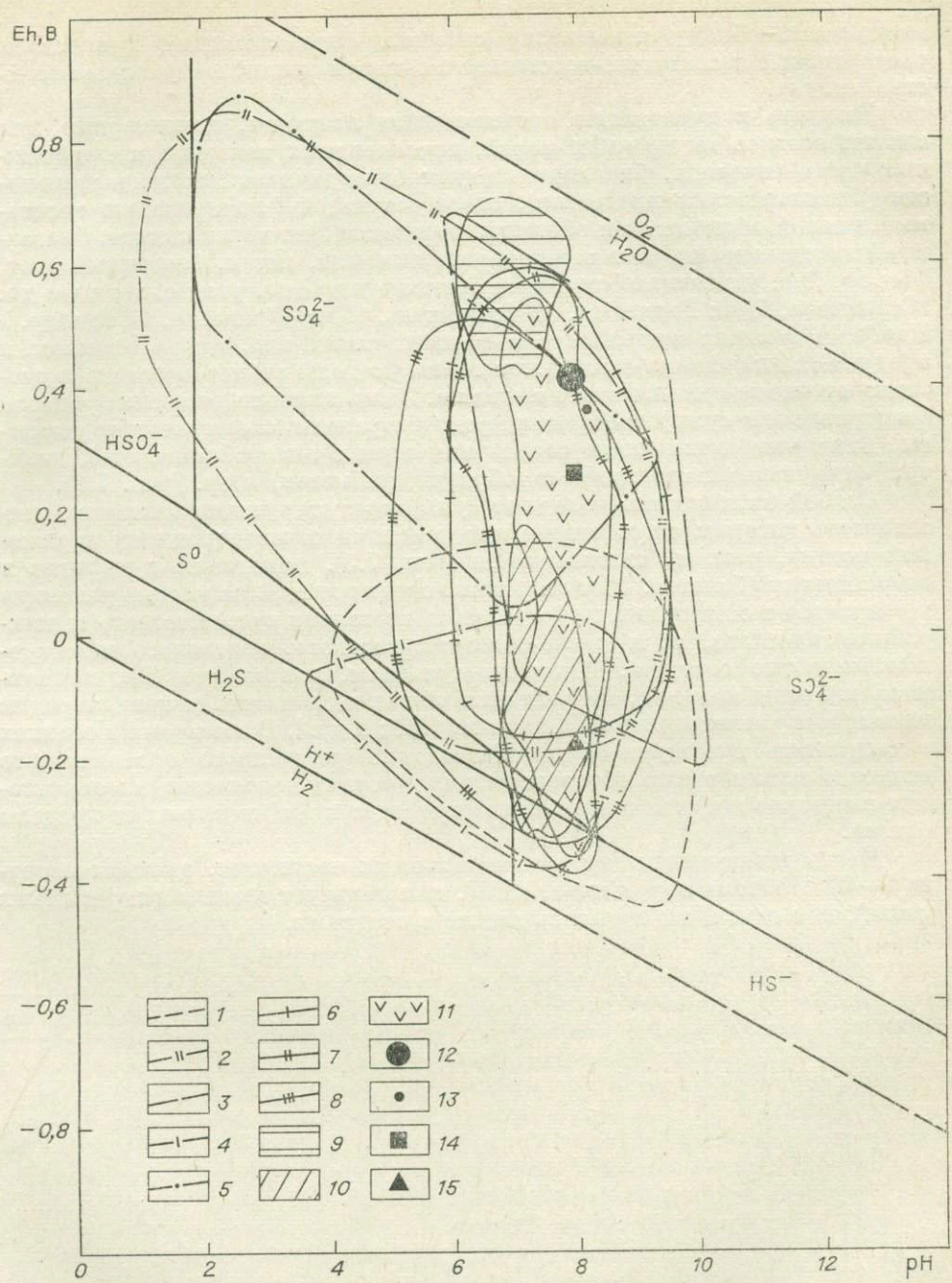


Рис. 7.2. Приблизительные «поля» значений Eh и pH для иловых растворов и условий существования некоторых бактерий.

«Поля» бактерий: *1* — сульфатвосстанавливающих, *2* — тионовых, *3* — денитрифицирующих, *4*—гетеротрофных (метанобразующих) анаэробных, *5*—железобактерий. «Поля» природных сред: *6*—морских вод, *7*—осадков открытого моря, *8*—прибрежных морских осадков, *9* — иловых растворов Индийского и Тихого океанов, *10* — иловых растворов и осадков Черного, Каспийского, Азовского и Аравийского морей, *11* — осадков склона и прилегающих впадин Северной Америки, *12* — среднеокеаническая вода; *13* — среднечерноморская вода; *14* — среднекаспийская придонная вода; *15* — среднечерноморская придонная вода.

акционноспособному компоненту системы, определяющему при своем разложении окислительно-восстановительные и кислотно-щелочные свойства осадка.

Высокие концентрации органического вещества, характерные для многих осадков внутренних морей, пресноводных водоемов и прибрежных частей океанов, благоприятствуют бактериальной жизнедеятельности (биохимическим процессам), способствующей формированию восстановительной обстановки и обогащению иловых растворов такими биогенными компонентами, как сероводород, аммоний, метан, биогенный азот, фосфор, бор, углекислый газ, органические кислоты, углеводороды и др. [Старикова, 1959; Горшкова, 1961; Зайцева, 1954; Шишкина, 1972; и др.]. Наиболее активна микрофлора в верхних слоях ила, где ее биомасса и продукты метаболизма составляют заметную долю от массы осадка и особенно от массы органического вещества. Здесь активно развиты процессы бактериальной сульфатредукции, распространены специфические тионовые бактерии (окисляющие соединения серы в анаэробной среде), денитрифицирующие гетеротрофные (образующие метан) и др. (рис. 7.2).

Особой активностью обладают сульфатредуцирующие бактерии, деятельность которых способствует интенсивному сероводородному заражению осадка, резкому снижению Eh (рис. 7.3), выпадению сульфидов и вторичных карбонатов. Уже на ранней стадии диагенеза иловые растворы претерпевают заметные преобразования не только органического и микробиологического, но и ионно-солевого, газового, изотопного и микрокомпонентного составов. Исчезают сульфаты, понижается Eh, появляются хлориды кальция, повышаются общая щелочность и концентрация многих микрокомпонентов [Шишкина, 1972; и др.]. В это время в осадках в результате интенсивного преобразования рассеянного органического вещества может также образоваться избыточная газонасыщенность иловых растворов метаном и азотом, что приводит к выделению их за пределы осадка.

Часть газов защемляется минеральными частицами, занимая нередко 5—40% объема пор [Скиба, 1978], или образует газовые гидраты (как метан), тем самым захороняясь вместе с осадками.

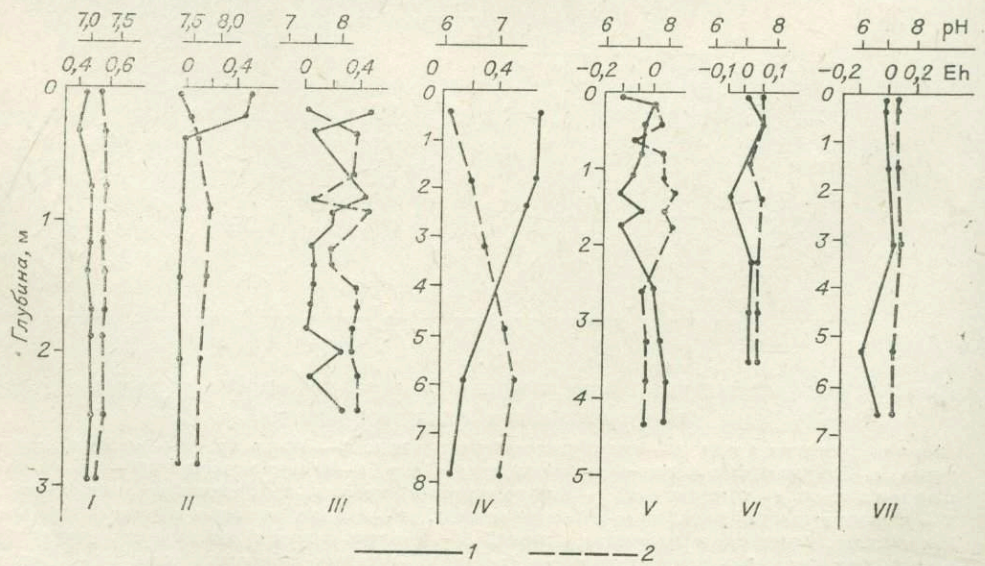


Рис. 7.3. Распределение значений Eh и pH в разрезе осадков Тихого океана (I), Алеутского желоба и Аляскинского залива (II), склона Северной Америки (III) и в иловых растворах Индийского океана (IV), Черного (V) и Каспийского (VI, VII) морей; *1* — Eh; *2* — pH.

Микробиологическая деятельность приводит к обогащению иловых растворов изотопнооблегченными углерод-, водород-, азот-, и серосодержащими соединениями.

В глубоководных осадках океанов в результате обедненности их органическим веществом и заторможенности из-за этого бактериальной жизни, несмотря на наличие жизнеспособной микрофлоры, окислительно-восстановительные свойства системы определяются в большой степени наличием элементов с переменной валентностью (железо, марганец и др.), не способных нейтрализовать влияние внешней среды (океанических вод) в верхних слоях осадка. Поэтому степень метаморфизма океанических иловых растворов значительно ниже, чем морских или пресноводных. Однако с глубиной, по мере снижения влияния океанических вод, все же происходит постепенное увеличение восстановленности осадка и прогрессивное преобразование океанических иловых растворов по хлор-кальциевому направлению, но только очень низкими темпами.

Из сказанного ясна определяющая роль микробиологических процессов в формировании геохимического облика иловых растворов. Там, где они подавлены (глубинные части океанов), сохраняется исходный (морской, по О. В. Шишкиной) облик растворов, хотя и для них характерен рост концентрации многих компонентов (табл. 7.3). Особенно заметна обогащенность иловых растворов морского типа иодом, аммонием, фосфором, кремнием и органическим веществом (в 4—9 раз), что указывает на существенную роль биохимических процессов, недостаточную, однако, для того, чтобы изменить весь ионно-солевой состав растворов.

Гораздо значительнее влияние микробиологических процессов в прибрежных районах океанов и тесно связанных с ними морей, где концентрация рассеянного органического вещества в осадках выше и где появляются возможности для активной деятельности сульфатредуцирующих бактерий, которым принадлежит ведущее место в глубоком преобразовании ионно-солевого состава иловых растворов. И хотя в этих районах условия еще далеки от оптимальных, интенсивная микробиологическая деятельность здесь приводит к существенной перестройке химического состава иловых растворов, что сказывается на изменении значений Eh и pH (см. рис. 7.3), росте концентраций различных органических веществ ($C_{орг}$ до 13 мг/л), иода, аммония и других биогенных элементов, снижении концентраций сульфат-иона при одновременном росте концентраций карбонатных ионов (см. табл. 7.3). Отмечаются некоторые изменения в составе катионов: рост или падение концентраций магния, калия, кальция, иногда натрия. В итоге иловые растворы приобретают устойчивый хлоридный состав при сохранении морского облика состава катионов.

И только в сильно обогащенных органическим веществом осадках, развитых в изолированных от активного влияния океанов водоемах (типа Черного моря), реализуются большие возможности микрофлоры по существенному преобразованию состава иловых растворов и минеральных частиц. В этом случае претерпевают изменения буквально все гидрогеохимические показатели. Значительно возрастает концентрация в иловых растворах органических веществ ($C_{орг}$ до 26—43 мг/л, $N_{орг}$ до 3,7—6,7 мг/л), иода (1—6,3 мг/л), аммония (до 32 мг/л), кремния (до 21 мг/л), фосфора (до 0,3—0,5 мг/л), кальция и ряда микрокомпонентов (в десятки — сотни раз) при одновременном снижении содержаний сульфат-иона и магния. Постепенно сульфатно-хлоридные магниево-натриевые воды приобретают устойчивый хлоридный магниево-натриевый, а с глубиной кальциево-магниево-натриевый и даже иногда кальциево-натриевый состав. Метаморфизация состава иловых растворов по хлор-кальциевому пути — одна из характерных черт диагенеза данного типа осадков.

Таким образом, мы наблюдаем формирование трех геохимических типов иловых растворов морей и океанов [Шишкина, 1972], отвечающих

Усредненные характеристики химического состава иловых раст

Место отбора проб	Природная вода	Глубина, м	pH	Eh, мВ	M, г/л
Тихий океан	Иловая	0,05—0,2	7,4	—	35,8
	»	0,05—2,9	7,4	+510	35,3
Черное море	Морская	—	8,4	+355	17,0
	Придонная	—	8,3	—190	22,4
	Иловая *	0—11,9	7,8	—80	18,9
Каспийское море	Морская	—	8,3	+250	13,1
	Иловая	0—0,3		—40	13,1
	Поровая	4—55	7,5	+41	19,5
	»	5—58	7,4	—33	42,1
	»	20—36	5,4	—	36,8
	»	4—86	5,4	—	76,5
	»	4—35	5,4	—	81,7
Охотское море	Иловая	0,05—0,2	—	—	34,6
	»	0,1—5,3	—	—	34,1
Берингово море	»	0,2—0,2	—	—	34,4
	»	0,1—2,3	—	—	33,7

Место отбора проб	Природная вода	Глубина, м	pH	Eh, мВ	M, г/л
Тихий океан	Иловая	0,05—0,2	7,4	—	35,8
	»	0,05—2,9	7,4	+510	35,3
Черное море	Морская	—	8,4	+355	17,0
	Придонная	—	8,3	—190	22,4
	Иловая *	0—11,9	7,8	—80	18,9
Каспийское море	Морская	—	8,3	+250	13,1
	Иловая	0—0,3		—40	13,1
	Поровая	4—55	7,5	+41	19,5
	»	5—58	7,4	—33	42,1
	»	20—36	5,4	—	36,8
	»	4—86	5,4	—	76,5
	»	4—35	5,4	—	81,7
Охотское море	Иловая	0,05—0,2	—	—	34,6
	»	0,1—5,3	—	—	34,1
Берингово море	»	0,2—0,2	—	—	34,4
	»	0,1—2,3	—	—	33,7

* Взят усредненный состав иловых растворов современных, древнечерноморских и древ

Таблица 7.3

воров и вод морей и океанов (по литературным данным)

Макрокомпоненты, г/л							Биогенные компоненты, мг/л					
Cl^-	$SO_4^{''}$	HCO_3^-	Ca^{++}	Mg^{++}	Na^+	K^+	$C_{орг}$	I	Br	N (NH_3)	P (PO_4)	Si (SiO_2)
19,8	2,37	0,11	0,41	1,22	11,1	0,41	—	—	65,1	0,01	0,08	3,50
19,7	2,66	0,21	0,39	1,20	10,9	0,46	8,84	—	67,1	3,9	0,25	12,1
9,5	1,15	0,20	0,20	0,66	5,2	0,23	3,2	—	34,3	0,03	0,01	0,8
12,6	1,68	0,23	0,30	0,82	6,8	0,30	—	0,06	33,0	2,38	0,31	8,6
10,9	0,67	0,8	0,40	0,63	5,8	0,22	26,2	6,3	35,8	21,0	0,11	11,0
5,5	3,02	0,18	0,38	0,75		3,21	—	0,25	8,6	0,03	0,01	4,2
5,11	3,80	0,03	0,55	0,81		2,93	—	1,1	9,4	9,3	0,55	18,1
8,4	4,16	0,42	0,52	1,18		4,84	—	6,0	22,7	12,1	3,5	21
26,1	1,38	0,05	1,89	3,05		9,80	—	5,44	140	13,0	1,5	15
22,2	0,91	0,08	1,18	1,12		11,40	—	—	—	—	—	—
47,3	1,59	0,2	5,76	3,45		18,45	—	—	220	—	—	15
47,9	3,03	—	3,65	0,89		26,29	—	—	—	—	—	—
19,0	2,67	0,16	0,40	1,19	10,7	0,5	—	—	63,2	0,93	0,23	11,2
19,0	1,84	0,97	0,37	1,13	10,7	0,46	13,0	—	65,8	—	0,22	10
18,8	2,81	0,18	0,36	1,19	10,7	0,45	—		61,6	—	0,09	2,32
19,0	1,88	0,36	0,24	1,09	10,8	0,44	—	8	—	1,06	0,35	15,9

Окончание табл. 7.3

Микрокомпоненты, мкг/л						Коэффициенты					
Zn	Cu	Fe	Ti	Al	Mn	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rNa}{rCa}$	$\frac{rMg}{rCa}$	$\frac{rSO_4}{rCa}$	$\frac{rSO_4}{rCl}$	$\frac{Cl}{Br}$
—	—	—	—	—	—	0,86	23,7	5,0	2,94	0,104	304
—	—	—	—	—	—	0,88	24,3	5,1	2,80	0,1	294
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	276
20	—	—	—	—	—	0,85	19,5	4,5	2,28	0,1	382
250	60	990	—	—	—	0,83	12,7	2,6	0,7	0,05	304
300	60	20	60	200	—	0,91	7,2	3,2	3,3	0,4	538
—	—	—	—	—	—	0,89	4,6	2,4	2,86	0,55	548
300	600	300	300	1100	370	0,88	8,1	3,7	3,5	0,37	370
7150	225	2000	800	1200	900	0,54	4,2	2,5	0,3	0,04	179
—	—	—	—	—	—	0,78	8,4	1,6	0,32	0,03	
4000	350	3500	1400	1400	5000	0,61	2,7	0,96	0,11	0,025	215
—	—	—	—	—	—	0,86	6,4	0,41	0,35	0,0047	
—	—	—	—	—	—	0,89	23,4	5,0	2,81	0,104	300
—	—	—	—	—	—	0,89	25,0	5,1	2,06	0,072	289
—	—	—	—	—	—	0,88	22	4,42	2,68	0,808	304
800	50	—	—	—	—	0,88	32,7	6,25	2,67	0,072	300

неэвксинских осадков.

определенным стадиям развития одного и того же процесса метаморфизации их состава: морского, хлоридно-щелочного (переходного) и хлоридного кальций-натриевого (рис. 7.4).

Первый, морской, тип иловых растворов формируется в обедненных органическим веществом осадках океанов и тесно связанных с ними морей. Для него характерно сохранение первичного геохимического облика растворов с незначительным увеличением их общей минерализации, некоторым понижением щелочного резерва и содержаний магния и одновременным повышением концентрации сульфат-иона и щелочных металлов в глубоководных впадинах (1-й подтип) или, наоборот, с небольшим повышением щелочного резерва и натрия и параллельным снижением содержаний сульфат-иона и щелочноземельных элементов в прибрежных частях осадков (2-й подтип).

Второй, промежуточный, хлоридно-щелочной тип иловых растворов проявляется в осадках окраинных морей, обогащенных органическим веществом, которое способствует выводу из раствора сульфат-иона, частично карбонатов кальция и магния и обогащению его бикарбонатными и карбонатными ионами и другими биогенными компонентами.

Третий, хлоридный кальциево-натриевый, тип иловых растворов характерен для внутренних или сильно изолированных от влияния океанов морских водоемов, в питании которых существенную роль играет континентальный (речной) сток, обогащающий иловые осадки органическим веществом и соединениями кальция. Последнее обстоятельство и приводит к выводу из раствора в результате активизации сульфатредуцирующих бактерий и процессов катионного обмена сульфат-иона и частично натрия и к появлению в нем хлоридов кальция.

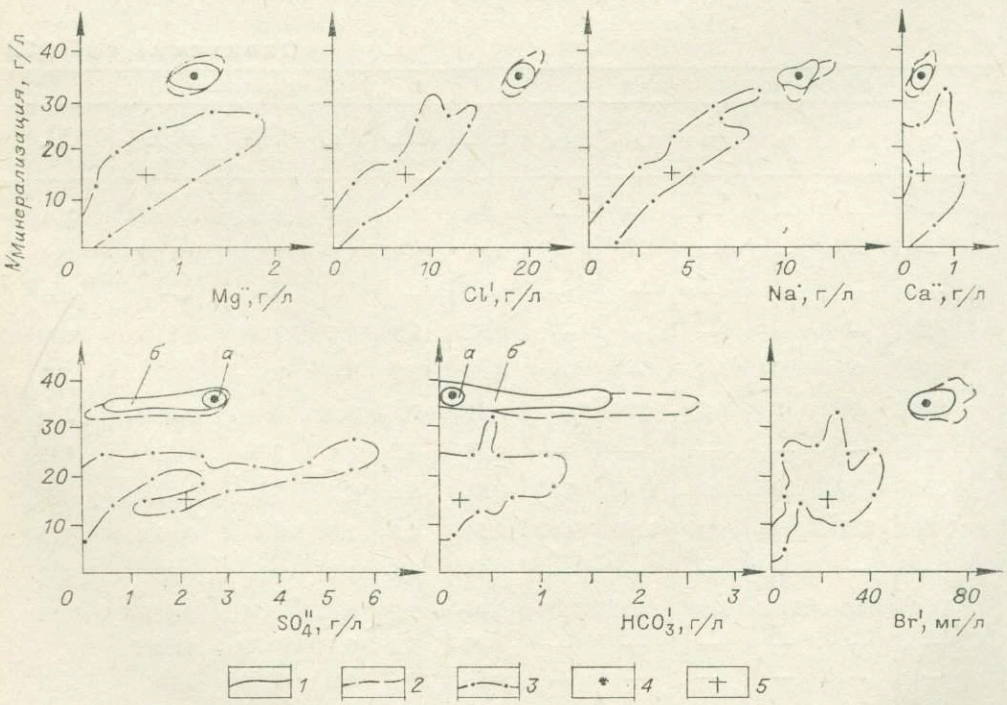


Рис. 7.4. Распределение концентраций основных компонентов для различных типов иловых растворов, современных морей и океанов в зависимости от их общей минерализации

Типы иловых растворов (по О. В. Шишкиной): *1* — морской (*а* — первый и *б* — второй подтипы), *2* — переходный хлоридно-щелочной, *3* — хлоридно-кальциево-натриевый. Усредненные значения исходных вод: *4* — океанических и *5* — морских.

В целом же, если отвлечься от индивидуальных особенностей названных типов иловых растворов и районов их распространения, можно отметить следующие особенности в изменении гидрогеохимических показателей. Общая минерализация иловых растворов, за редким исключением, повышается с глубиной, сопровождаясь умеренным ростом концентраций хлора, натрия и брома, поведение которых коррелирует между собой. Однако наиболее резкий скачок содержаний характерен для иода (в 10 раз в океанических и в 4—100 раз в морских водах) в случае интенсивного преобразования захороненного органического вещества, что обеспечивает резкий рост концентраций $C_{орг}$ (в 5—40 раз) и $N_{орг}$ (в десятки раз). Для фосфора, кремния и аммонийного азота отмечается некоторый рост концентрации в верхних слоях осадка. Затем вниз по разрезу наблюдается устойчивый спад концентраций фосфора при некотором (неустойчивом) росте азота и кремния. Фтор накапливается в иловых растворах лишь в верхних горизонтах и на глубине 3—5 м уже почти не фиксируется.

Удивительно высокая концентрация в иловых растворах многих микрокомпонентов, превышающая в десятки и сотни раз концентрацию их в исходных морских водах, вероятно, связана с преобразованием минеральных и органических веществ [Тагеева, Тихомирова, 1962].

Для сульфат-иона отмечается небольшой рост концентраций в иловом растворе верхнего слоя осадка (вероятно, за счет первоначального выщелачивания его из минеральных частиц) с последующей стабилизацией в океанических илах или устойчивой тенденцией к спаду вниз по разрезу в осадках, обогащенных органическим веществом.

Связь поведения сульфат-иона с щелочным резервом носит сложный характер. В океанических осадках наблюдается одновременный рост или спад его концентраций, в прибрежно-морских рост щелочного резерва сопровождается снижением сульфатности иловых растворов. В свою очередь, щелочной резерв контролирует поведение кальция, содержания которого снижаются по мере роста концентраций гидрокарбонат-иона в иловых растворах Черного и Каспийского морей [Шишкина, 1972; Тагеева, Тихомирова, 1962]. С глубиной же процессы обогащения иловых растворов кальцием значительно опережают спад концентраций гидрокарбонат-иона, что, вероятно, указывает на усиление процессов вывода кальция в результате осаждения и катионнообменных реакций.

Поведение магния в иловых растворах регулируется процессами диагенетического минералообразования и потому носит сложный характер. Заметна лишь тенденция снижения его содержаний при одновременном росте кальция в составе катионного комплекса иловых растворов по мере их метаморфизации.

Таким образом, иловые растворы не остаются постоянными (законсервированными) во времени, а претерпевают вместе с минеральными частицами, свободными водами и органическим веществом сложные изменения структурного состояния, физических свойств и химического состава. Уже на этой стадии геологического круговорота закладываются основы формирования вод артезианских бассейнов, направленности и интенсивности их последующего метаморфизма.

7.3. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА НАПОРНЫХ ВОД В БАССЕЙНАХ С ФОРМАЦИЯМИ НОРМАЛЬНОЙ СОЛЕНОСТИ

Распределение растворенных веществ в напорных водах бассейнов пластового типа преломляется через: 1) генетические особенности вод; 2) вещественный состав пород; 3) степень подвижности подземных вод и 4) термодинамическую обстановку. Достаточно широко сказыва-

ется также влияние молекулярно-диффузионных процессов, преобразования органического вещества пород и иногда поступление разнообразных продуктов из отложений фундамента.

Состав захороняющихся вод определяется стадией и условиями их формирования на поверхности земли (см. раздел 7.1). Поэтому исходный состав вод геологического круговорота различен. Несмотря на это, в силу неравновесности системы вода — порода (см. раздел 7.4) с момента захоронения растворы любого состава активно вовлекаются в сложный процесс литогенетического преобразования осадочных отложений, которые с этого момента выступают основным источником растворенных веществ. В самом общем виде различают следующие литологические фации: 1) низкой солености — пресноводные (песчано-глинистые отложения); 2) нормальной солености — морские (карбонатные породы); 3) высокой солености — соленосные (галогенные толщи или формации). Литолого-фациальные особенности уже на стадии седиментогенеза обусловливают минерализацию и состав подземных вод: чем больше засолены породы, тем выше при прочих равных условиях минерализация подземных вод.

При сопоставлении максимальной минерализации пластовых вод глубоких горизонтов с литолого-фациальными особенностями пород установлена зависимость, выведенная из статистической обработки огромного фактического материала по артезианским бассейнам [Смирнов, 1971]. В резервуарах пластовых вод, сложенных пресноводными фациями, минерализация подземных вод не превышает 10—35 г/л. Когда в разрезе встречаются карбонатные породы, она достигает 100—120 г/л, при наличии гипсов и ангидритов — 200—250 г/л, маломощных пластов каменной соли — 320 г/л. Наиболее концентрированные рассолы (500—700 г/л) обнаружены только в бассейнах с мощными толщами каменной или калийных солей.

Степень подвижности подземных вод определяется главным образом коллекторскими свойствами пород. Она изменяется в процессе геологической истории. С нею непосредственно связаны преобразование ионно-солевого комплекса вод седиментационного цикла и степень смешения их с инфильтрогенными. В зоне интенсивного водообмена господствует фильтрационный массоперенос, а с глубиной все большее значение приобретает перенос веществ по механизму молекулярной диффузии. Чем выше динамичность бассейна, тем сильнее преобразуются породы. Погружение на значительные глубины вод приводит к усилению роли температуры в преобразовании рассеянного органического вещества, водных растворов и пород, интенсивному отжатию поровых вод, дегидратации и изменению состава глинистых минералов.

Влияние термодинамической обстановки сказывается через фазовое состояние воды и скорость ее взаимодействия с породами. С нею же связан порог существования микроорганизмов. Давление сильнее сказывается при газовых превращениях. Его действие на состав подземных вод наиболее отчетливо проявляется в отжатии связанной воды из пород.

Охарактеризованные основные условия, в которых формируется состав напорных вод, действуют постоянно на протяжении геологической истории, вызывая коренные преобразования состава пластовых вод.

Зона пестрых по составу вод постепенно сменяется достаточно хорошо выраженной зоной гидрокарбонатных натриевых вод, которая на больших глубинах сменяется зоной соленых вод и рассолов хлоридного натриевого состава, за исключением случаев гидрогеохимической инверсии.

Зона гидрокарбонатных натриевых вод отмечается во многих платформенных и межгорных впадинах с пресноводными фациями (Северный Кавказ, Казахстан, Западная Сибирь, Прибайкалье, Сахалин). В глубоких горизонтах (часто до 1000—2000 м) гидрокарбонатные натриевые воды по ряду показателей (повышенная температура, наличие углекислоты,

метана или сероводорода) отличаются от грунтовых и неглубоких вод того же состава. Минерализация изменяется в широких пределах — от 0,1—0,7 до 20 г/л и более. Появление таких вод объясняют различными процессами (см. гл. 3): 1) преобразованием гидрокарбонатных кальциевых вод, поступающих сверху и изменяющихся в результате катионного обмена; 2) десульфатизацией сульфатных натриевых вод в присутствии органического вещества (с образованием H_2S, CO_2 и CH_4); 3) выщелачиванием натриевых силикатов с замещением Na^+ породы на H^+ воды (при участии CO_2) и т. д.

Все эти процессы содообразования в подземных водах, безусловно, имеют место. Однако ведущую роль, по-видимому, играют органо-минеральный комплекс пород и направленность преобразования алюмосиликатов (см. гл. 4). За счет катионного обмена образуются преимущественно низкоминерализованные (до 1—3 г/л) воды. Десульфатизация не может считаться основным условием содообразования в бассейнах, где отсутствуют сульфатные натриевые воды. Повсеместная приуроченность гидрокарбонатных натриевых вод к аркозовым породам, содержащим натриевые плагиоклазы и органическое вещество, заставляет предполагать, что такие воды представляют собой продукт углекислотного выщелачивания вмещающих пород. Генератором углекислоты являются процессы окисления органического вещества. В случае наличия в системе углекислоты термометаморфического или магматического происхождения процесс содообразования усиливается и возрастает минерализация подземных вод.

Подобным образом Е. В. Посохов (1969) и К. Е. Питьева (1969) объясняют формирование гидрокарбонатных натриевых вод повышенной минерализации в условиях достаточно больших глубин и повышенных температур. Е. В. Посохов относит их к «первичным» водам, высокая минерализация которых обязана далеко зашедшему «рассолению» пород. Согласно К. Е. Питьевой, это типичные инфильтрогенные воды выщелачивания. В подтверждение своей точки зрения она указывает не только на пропорциональное содержание натрия в водах и породах, но и количественное соответствие между гидрокарбонат-ионом, алюминием и кремнекислотой, которые находятся в подземных водах. С. Л. Шварцев (1978) развивает представление о том, что содовые воды являются неизбежным следствием эволюции системы вода — CO_2 — алюмосиликаты и формируются на определенной стадии взаимодействия воды с горными породами, которая характеризуется насыщением вод кальцитом (см. гл. 6). Следовательно, процесс содообразования возможен и без участия седиментогенных вод.

В артезианских бассейнах зона гидрокарбонатных натриевых вод характеризует переход окислительной обстановки в восстановительную. Повышенная минерализация при прочих равных условиях одновременно является показателем затрудненного водообмена.

Через промежуточные химические типы — хлоридно-гидрокарбонатный и гидрокарбонатно-хлоридный — содовые воды в глубоких частях артезианских бассейнов обычно сменяются солеными рассолами хлоридного натриевого состава. Когда породы представлены фациями нормальной (морской) солености, такая смена происходит на глубине в несколько сот метров. В артезианских бассейнах с пресноводными фациями хлоридные натриевые воды появляются значительно глубже.

Кроме ионов хлора и натрия в таких водах обнаруживаются гидрокарбонат и кальций (до 20%-экв). В то же время содержания сульфат-иона всегда низки. С ростом минерализации и глубины, как правило, повышается содержание иода, брома, бора, кремнекислоты. Хлоридные натриевые воды, обогащенные иодом и бромом, обычно ассоциируют с залежами нефти и газа.

Ионно-солевой комплекс морского происхождения, по-видимому, яв-

лялся основным источником хлора, хотя какая-то часть его могла быть глубинного происхождения (миграция по разломам из фундамента). Взаимодействие с породами (гидролиз алюмосиликатов, частичный обмен Na^+ раствора на Ca^{2+} породы, перекристаллизация глин с освобождением ряда элементов), десульфатизация (удаление из раствора SO_4^{2-} и эквивалентного количества Mg^{2+}), преобразование органического вещества (извлечение в раствор I, Br, CH_4 и т. д.) — таковы основные процессы, формирующие состав рассматриваемых вод.

Признание ведущей роли вод седиментации вовсе не означает, что вещественный состав пород оставался «безучастным» к формированию растворенных веществ хлоридных натриевых рассолов. Наоборот, многие компоненты, в том числе хлор и натрий, способны выщелачиваться из вмещающих пород, которые, например в Предкавказье, содержат следующие количества хлора (% к весу породы): мергель — 0,015, известняк — 0,02, глина — 0,01—0,2, а алевролит — даже 0,7. Учитывая высокую подвижность хлора, можно полагать, что он, как и натрий, сравнительно легко переходит в раствор [Питьева, 1969]. Не исключено, что в подземные воды осадочного чехла молодых платформ NaCl может поступать из соленосных пород фундамента путем молекулярно-диффузионного переноса [Смирнов, 1971]. По мере повышения температуры происходит обогащение вод (за счет пород) кремнекислотой. Гораздо труднее процессами выщелачивания и механизмом диффузии объясняются повышенные содержания таких компонентов, как иод, бром, бор, фосфор, калий и т. д. Дело в том, что эти элементы даже в гипсе и галите, не говоря уже о песчано-глинистых и карбонатных породах, содержатся в небольших количествах. Но они могут переходить в раствор из рассеянного в породах органического вещества [Кудельский, 1976].

Повышенная концентрация биогенного иода в хлоридных натриевых водах представляет важный диагностический признак ископаемых вод, поскольку иод попадает в раствор главным образом на стадии морских илов. Литифицированные морские осадки его почти не содержат. В этом отличие иода от брома. Биогенный бром выделяется из органического вещества преимущественно в процессе отжатия поровых растворов и частично сохраняется в породах после литификации, поэтому может выщелачиваться подземными водами попутно с хлором. Количественно этот процесс, к сожалению, пока совсем не изучен.

В пользу большой роли горных пород и органических веществ в метаморфизации рассматриваемого типа вод говорит и резкое отличие их состава от исходных морских (см. табл. 2.2). При оценке роли горных пород необходимо исходить из установленного факта неравновесности системы вода — эндогенные алюмосиликаты по всему разрезу артезианского бассейна (см. рис. 4.6) и связанного с этим преобразования алюмосиликатов с образованием аутигенных глин и карбонатов, а также ионного разложения воды (см. гл. 4). К сожалению, масштабы всех этих процессов в настоящее время не оценены ни в одном бассейне, хотя значимость их вряд ли может вызывать сомнение.

Другим важнейшим процессом преобразования пород является перекристаллизация глинистых минералов, протекающая под влиянием органических веществ и воды [Белов и др., 1978]. Особенно заметно развитие этих процессов на стадии мезокатагенеза — они приводят к значительному перераспределению компонентов и воды между жидкой и твердой фазами. В результате свободные воды обогащаются рядом макро- и микрокомпонентов, различными продуктами метаморфизации органического вещества (в том числе микронефтью) и изменяются в объеме за счет перехода части кристаллизационных и межслоевых вод в свободные [Карцев, 1972]. Одновременно часть свободных вод участвует в реакциях перекристаллизации глин и переходит в разряд конституционных [Шварцев, 1973, 1977].

Переход ультрапресных межслоевых вод с повышенной плотностью из связанного состояния в свободное должен усиливать выщелачивание минеральных и органических компонентов пород и соответственно обогащение вод специфическими компонентами. При этом в значительных количествах должны вымываться остаточные или новообразованные при дополнительном прогреве углеводороды. Следует отметить, что такие вспышки импульсного выделения нефти, газа или отдельных их компонентов (конечно, меньшие по амплитуде, чем в главные фазы нефте- или газообразования) могут, вероятно, проявляться в процессе литогенеза не один раз и контролироваться конкретными тектоническими условиями, литолого-фациальной обстановкой, составом и количеством рассеянного органического вещества и другими факторами.

Из всех компонентов осадочных пород наиболее интенсивно изменяется органическое вещество, которое оказывает огромное влияние и на газовый состав вод. По мере роста давления и температуры оно метаморфизуется с выделением воды и газов биохимического происхождения (табл. 7.4). В подземные воды органическое вещество и продукты его распада также переходят из поровых растворов.

Биогенная углекислота только частично накапливается в подземных водах: основная ее масса вступает в соединение с минеральным комплексом пород или образует гидрокарбонат-ион. Несколько иной является судьба образующихся углеводородных газов. Уже при содержании в породе 1% органического вещества метан и другие углеводороды способны переходить в свободное состояние [Гуревич и др., 1972]. При отсутствии окислителей (кислорода и сульфат-иона) метан начинает преобладать в газовой фазе подземных вод. Поэтому подземные воды глубоких горизонтов артезианских бассейнов обычно метановые даже при относительной бедности пород органикой. Значительная часть биогенного сероводорода расходуется на сульфидообразование. Как и биогенная углекислота, он слабо накапливается в газовой фазе подземных вод. Гораздо больше поступает биогенного азота, образующегося главным образом из аммония. Среди растворенного азота в нефтегазоносных бассейнах (Западно-Сибирская платформа, Предкавказье и т. д.) биогенный азот преобладает над воздушным, но при отсутствии залежей нефти и газа его в несколько раз меньше (юг Сибирской платформы).

Таблица 7.4

Летучие продукты метаморфизма рассеянного органического вещества, выделяющиеся на стадии катагенеза, % (по Э. А. Конторовичу и Е. А. Рогозиной)

Компонент	Стадия метаморфизма органического вещества					Всего
	торфяно-буро-угольная (ТБ)	буро-угольно-длинно-пламенная (БД)	длинно-пламенно-газовая (ДГ)	газовых жирных углей (ГЖ)	жирных коксовых углей (ЖК)	
Органическое вещество (в остатке)	73,05	65,5	58,4	55,4	52,8	—
Летучие продукты						
H_2O	5,77	1,1	0,73	0,07	0,29	7,97
CO_2	15,91	5,18	5,11	2,40	1,75	30,41
C_nH_{2n+2}	3,94	0,73	0,51	0,07	0,22	5,47
H_2S	1,40	0,37	0,51	0,29	0,29	2,86
NH_3	0,65	0,22	0,22	0,07	0,07	1,25
Сумма летучих	26,67	7,6	7,08	2,90	2,62	47,96
Итого . . .	100,7	73,10	65,5	58,4	55,4	100,8

И. Г. Киссин и С. И. Пахомов (1970) полагают, что в пластовые воды глубоких горизонтов артезианских бассейнов Предкавказья, где на углекислоту приходится до 30—40% объема растворенных газов, она попадает главным образом при гидролизе как карбонатных, так и терригенных пород. В заметных количествах, согласно экспериментальным данным, углекислота выделяется уже при температуре 75—100°. С ростом минерализации воды и температуры выделение CO_2 увеличивается. На генерацию углекислоты влияют также степень дисперсности пород, состав глинистых минералов и растворимых солей, содержащихся в породах.

Сильная насыщенность (до 12—18 тыс. $см^3/л$) пластовых вод углекислотой отмечена на некоторых нефтегазовых месторождениях Западной Сибири. Локальный характер таких проявлений позволяет предполагать глубинную природу углекислоты. В частности, Г. А. Толстиков [Гидрогеология СССР, т. XVI, 1970] указывает на возможность внедрения «сухих» струй CO_2 по разлому из фундамента на Шаимском месторождении. Значительно бо́льшую роль этим процессам отводит А. А. Розин (1977). Интересно, что углекислота приводит к увеличению содержания гидрокарбоната в хлоридных натриевых водах. Состав углекислых вод Шаимского месторождения весьма своеобразен:

$$M_{24-29}\frac{Cl51-65HCO_3 24-28}{Na99-100}T_{76-83}{}^{\circ}I_{14-16}{}^{\circ}Br_{30-52}.$$

Пример Шаимского месторождения показывает, что в глубоких горизонтах молодых артезианских бассейнов следует считаться с поступлением глубинной углекислоты [1].

Из кристаллического фундамента в осадочный чехол, а следовательно, и в подземные воды поступают также гелий и водород. Однако оба газа могут появляться и иными путями: гелий, как и аргон, образуется при радиоактивном распаде, а водород — в процессе электрохимических реакций.

С. Л. Шварцев (1975) высказал мнение о возможности образования водорода за счет разложения связанной воды глин на разных стадиях литогенеза. Свое мнение он обосновывает тем, что например, переход монтмориллонита в хлорит происходит с участием гидроксильного иона. Масштабы хлоритизации весьма значительны. В этом случае неизбежно высвобождение больших количеств иона водорода. Такое предположение требует более веской аргументации. Если оно подтвердится, то можно будет с иных позиций подойти к решению многих неясных вопросов гидрогеологии (понижение величины pH с глубиной, абиогенное образование сероводорода, источники водорода при нефтегазообразовании и т. д.).

Таким образом, седиментогенные воды на всех этапах своего захоронения и погружения в процессе геологического круговорота претерпевают глубокие изменения ионного, газового и органического состава, вызванные неравновесностью, а значит, и непрерывной эволюцией системы вода — порода — газ — органическое вещество. Наряду с метаморфизацией состава растет и общая минерализация воды до 50—70 г/л. И это в условиях, когда формирование пластовых вод происходит под влиянием непрерывного перехода части связанных (включая кристаллизационные и конституционные) их видов в свободные. Все это свидетельствует о грандиозности масштабов метаморфизации захоронящихся вод.

Изменение тектонического режима региона, приводящее к смене погружения на поднятие территории, способствует проникновению в бассейн инфильтрогенных вод, которые вначале разбавляют седиментогенные воды, а затем полностью их вытесняют. На этой стадии развития резервуара рост количества связанных вод происходит за счет свободных. В конечном итоге

---

[1] Поступление углекислоты из фундамента в Западной Сибири нельзя считать окончательно доказанным. (*Прим. отв. ред.*).

инфильтрогенные воды приводят к снижению общей минерализации и изменению состава вод всего бассейна.

Классической системой артезианских бассейнов с хлоридными (а также гидрокарбонатными) натриевыми водами является Западно-Сибирская платформа (рис. 7.5). Разносторонние гидрогеологические исследования, проведенные в последние годы [Гидрогеология СССР, т. XVI, 1970], показывают, что в прибортовых частях платформы хлоридные натриевые воды инфильтрогенные, по мере движения от обрамления они сменяются смешанными (седиментогенно-инфильтрогенными) и только в центре меловые и юрские отложения содержат существенно седиментогенные воды. Наличие последних подтверждается многочисленными показателями (палеогидрогеологическими, гидрогеохимическими, изотопными и др.), а также характером распространения солености воды в горизонтальном и вертикальном разрезах бассейна. Особенностью рассматриваемого региона яв-

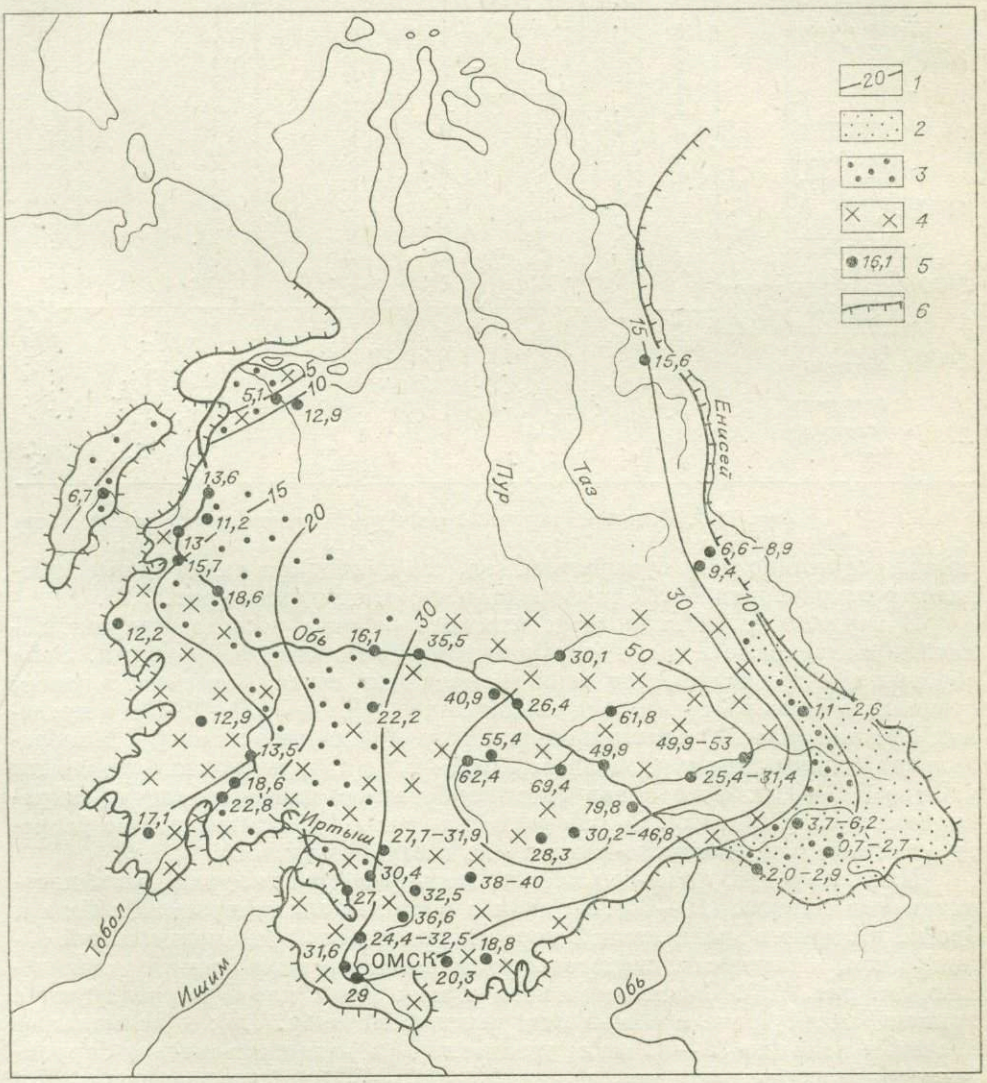


Рис. 7.5. Минерализация и состав подземных вод нижне-среднеюрских отложений Западно-Сибирского артезианского бассейна (по Б. П. Ставицкому и А. А. Розину).

1 — изолинии минерализации, г/л; *2* — гидрокарбонатные натриевые воды; *3*, *4* — хлоридные натриевые воды (соответственно и III, I типы по Алекину); *5* — скважины (цифра — минерализация, г/л); *6* — граница распространения юрских отложений.

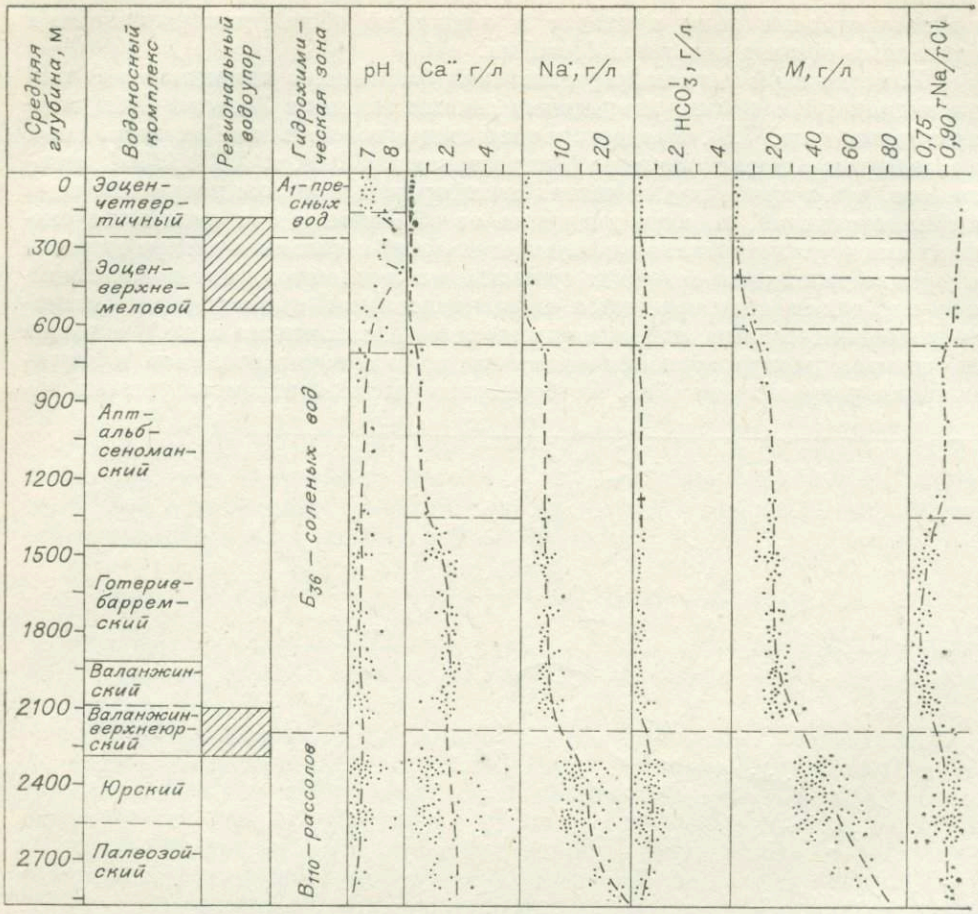


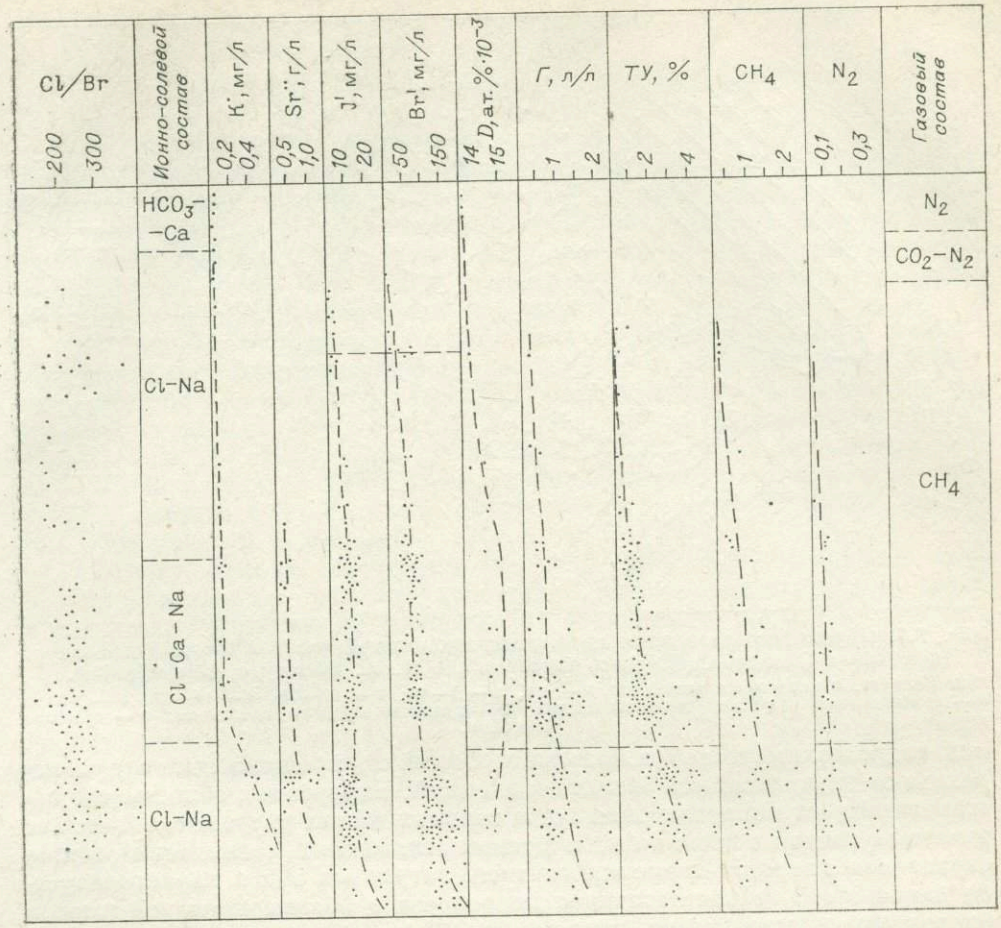
Рис. 7.6. Сводный гидрогеохимический разрез центральной части

ляется отсутствие зоны сульфатных вод, что приводит к смене гидрокарбонатных их разновидностей непосредственно хлоридными (рис. 7.6).

В верхней части гидрогеологического разреза развиты гидрокарбонатные кальциевые воды, которые глубже сменяются натриевыми. Зона содовых вод прослеживается лишь в окраинных частях бассейна, занимая срединную часть разреза (на глубинах от 120—400 до 800—2000 м в пределах Томской области) и выклиниваясь к его обрамлению и центру. Минерализация содовых вод обычно низкая (0,6—1,2 г/л) при высоких значениях pH (до 7,5—9,7). Состав вод гидрокарбонатный или карбонатно-гидрокарбонатный натриевый. Состав растворенных газов изменяется по разрезу от азотного и углекисло-азотного до азотно-метанового.

Ниже по разрезу развиты хлоридные натриевые или, реже, кальциево-натриевые соленые (15—30 г/л) воды с повышенным содержанием иода и брома, которые в значительной мере сохраняют свой седиментогенный облик, о чем, в частности, свидетельствуют значения хлор-бромного отношения (см. рис. 7.6). Содержания иода в этих водах плохо коррелируют с концентрацией брома и общей минерализацией (табл. 7.5): максимальные значения иода (до 30—33 мг/л) установлены в валанжин-готерив-барремском водоносном комплексе, а брома (до 130—160 мг/л) и минерализации (50—80 г/л) — в подстилающем нижне-среднеюрском водоносном комплексе, где подземные воды содержат иод в количествах менее 10—20 мг/л.

Наиболее минерализованные (50—80 г/л) воды хлоридного натриевого состава с высокой температурой обнаружены в низах осадочного чехла



Западно-Сибирского артезианского бассейна (Томская область).

восточной части Западно-Сибирской платформы (Колпашевское Приобье) на глубинах 1300—2800 м (рис. 7.7). В вышележащих водоносных комплексах минерализация вод почти нигде не превышает 30 г/л. Исключением является также Колпашевское Приобье, где в отложениях валанжина она достигает 35—55 г/л.

Отмеченные закономерности нашли свое отражение и в горизонталь-

Таблица 7.5

Характерные средние концентрации микрокомпонентов в хлоридных водах глубоких горизонтов Западно-Сибирской платформы, мг/л (по А. А. Розину, В. М. Матусевичу, А. Д. Назарову)

Водоносный комплекс	М, г/л	I^-	Br^-	HBO_2	H_2SiO_3	NH_4^+	K^+	Sr	S*
Эоцен-верхнемеловой (P_2—K_2)	9	5	12	5,1	18	8	10	До 48	3,6
Апт-альб-сеноманский $K_{(1-2)}$	12	6—16	29	12,6	41	26	22	148	1—8,5
Готерив-барремский (K_1)	7—20	9—20	43	32	138	34	38	294	1,2—4,2
Валанжинский (K_1)	7—25	13—30	57	34	146	36	78	386	3,2—7,8
Юрский (J_{1-3})	8—50	2—28	35—100	19	160	72	294	487	1,4—6,8
Палеозойский (PZ)	66	2—11	75—100	17	150	84	387	760	2

* Сумма всех форм серы (в пересчете на S).

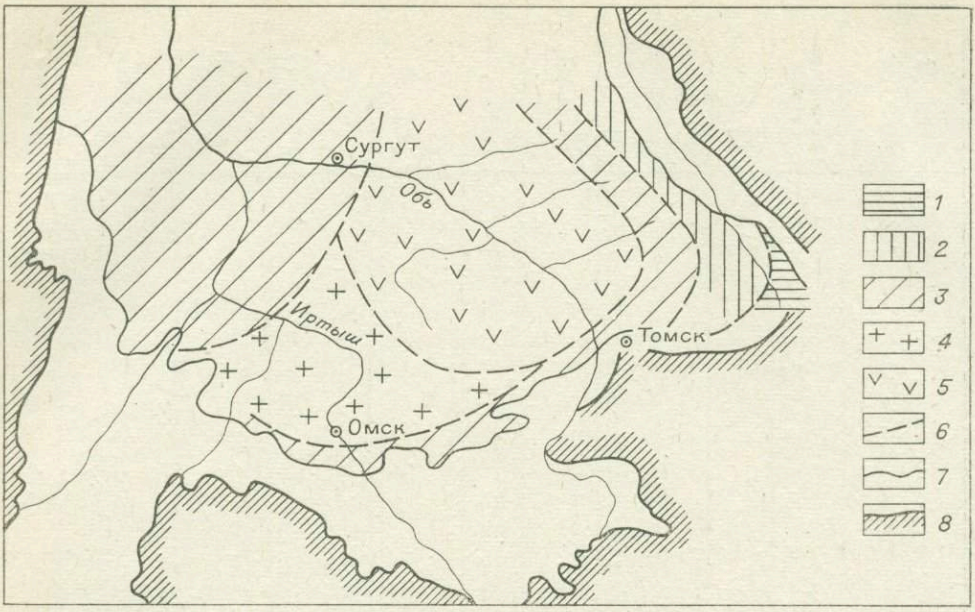


Рис. 7.7. Общая минерализация подземных вод нижней части юрского водоносного комплекса Западно-Сибирского бассейна (по А. А. Розину с изменениями).

Минерализация подземных вод (г/л): *1* — <1, *2* — 1—10, *3* — 10—20, *4* — 18—35, *5* — >35; *6* — границы зон с разной минерализацией; *7* — границы юрского комплекса; *8* — границы бассейна.

ной гидрогеохимической зональности бассейна, проявляющейся при переходе от внутренней его области к внешней. Внутренняя область, где постепенный рост минерализации вод в верхних частях разреза сменяется ее заметным спадом в неокомских и юрских отложениях, совпадает с распространением хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод и характеризуется наибольшей нефтенасыщенностью разреза и обогащением вод такими биогенными компонентами, как иод (до 35 мг/л), органические кислоты (свыше 500 мг/л), метан и тяжелые углеводороды (2—4%). Для нее характерны и наиболее низкие значения Eh (менее 50 мВ).

Переходная зона совпадает с областью развития крепкосоленых хлоридных кальциево-натриевых вод в неокомских отложениях. Для нее характерен нормальный рост минерализации и концентрации хлора, натрия, брома, аммония, тяжелых углеводородов, органических кислот и метана вниз по разрезу (см. рис. 7.6). Для внешней зоны, испытывающей наибольшее воздействие инфильтрогенных вод, заметный рост минерализации и концентрации большинства компонентов наблюдается лишь в водах неокомских и юрских отложений при относительной обедненности биогенными компонентами.

Таким образом, формирование состава подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна хорошо увязывается с инфильтрогенно-седиментогенным их генезисом под влиянием вмещающих пород и органических веществ. Появление же в подошве осадочного чехла в пресноводных и морских юрских отложениях рассолов с минерализацией до 80 г/л, имеющих несколько пониженную по сравнению с водами неокомских отложений, но достаточно высокую концентрацию дейтерия, объясняется различными причинами: 1) молекулярно-диффузионным переносом NaCl из палеозойского фундамента, 2) миграцией рассолов со стороны Сибирской платформы, 3) подтоком рассолов выщелачивания из предположительно соленосных пород в основании Чулымо-Енисейской впадины и, наконец, 4) поступлением ювенильного хлора по глубинным разломам. В настоящее время природа рассматриваемых рассолов не может быть выявлена окончательно.

7.4. МЕТАМОРФИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАССОЛОВ В БАССЕЙНАХ С ГАЛОГЕННЫМИ ФОРМАЦИЯМИ

Бассейны с галогенными формациями (сульфатными, галититовыми, калийными) содержат подземные воды широкого диапазона минерализации — рассолы натриевого, кальциевого и реже магниевого состава. При общей минерализации менее 280—350 г/л рассолы имеют обычно хлоридный натриевый состав, при более высокой — хлоридный кальциевый или магниевый. И те и другие содержат мало сульфатов, но богаты многими химическими элементами (см. табл. 2.4).

Хлоридные натриевые воды соленосных толщ формируются в результате выщелачивания (растворения) галогенных минералов инфильтрогенными водами и называются рассолами выщелачивания. Естественно, что в формировании их ионно-солевого состава принимают участие и другие породы, а также процессы, но растворение галита резко доминирует, что легко устанавливается из сравнения природных рассолов хлоридного натриевого состава с продуктами искусственного выщелачивания каменной соли пресной водой (табл. 7.6).

Рассолы, омывающие залежи каменной соли, характеризуются низкими концентрациями кальция, магния, стронция, калия, лития, брома и т. д.; иод в повышенных содержаниях обнаруживается только в водах, ассоциирующих с породами, богатыми органикой. В карбонатных или гипсоносных толщах заметно повышаются содержания кальция, иногда магния и стронция. Когда выщелачиваются калийные соли (например, на Троицком сользаводе и в Малой Ерме — см. табл. 7.6), резко возрастает концентрация калия и брома.

Гораздо сложнее представляется происхождение хлоридных кальциевых и магниевых рассолов. По составу они отличаются от вмещающих пород. Из-за высокой степени минерализации (от 290—350 до 600 г/л и

Таблица 7.6

Ионно-солевой состав природных и искусственных рассолов хлоридного натриевого состава юга Сибирской платформы, г/л

Местоположение скважины	Глубина отбора проб, м	М, г/л	Формула солевого состава	К	Br
Природные рассолы					
Скв. 3 в Малой Ерме	830—837	194	$\frac{Cl97}{Na94}$	2,55	0,08
Скв. 3 Троицкого сользавода	203	322	$\frac{Cl99}{Na95}$	2,82	0,22
Марковская скв. 1	1900—2164	274	$\frac{Cl97}{Na94}$	0,46	0,08
Тыптинская скв. 1	935—948	309	$\frac{Cl98}{Na98}$	0,30	0,11
Искусственные рассолы					
Скв. 3 в Малой Ерме	830—837	236	$\frac{Cl99}{Na95}$	3,2	0,35
Рассолопромысел в Усолье	1350—1375	314	$\frac{Cl98}{Na99}$	0,14	0,26
Скв. Усольского сользавода	700—1400	311	$\frac{Cl99}{Na99}$	0,16	0,17

более), которая превышает растворимость NaCl в воде, эти рассолы называют *концентрированными* [Пиннекер, 1968]. В повышенных количествах они содержат калий (до 40 г/л), бром (до 10 г/л), стронций (до 8 г/л), сероводород (до 2 г/л), а также литий, барий, бор и другие элементы (см. табл. 2.4). Широко распространены концентрированные рассолы в кембрийских соленосных отложениях Сибирской платформы, есть они в палеозойских толщах на Русской и Северо-Американской платформах и во многих межгорных впадинах, сложенных галогенными формациями.

7.4.1. Основные гипотезы формирования состава концентрированных рассолов

Проблема формирования состава столь уникальных рассолов давно привлекает внимание гидрогеологов. В последнее время их генезис неоднократно был предметом обсуждения, но общепринятого решения по этому поводу пока нет. Исходя из того, что считается источником собственно подземных вод, гипотезы формирования концентрированных рассолов подразделяются на три группы: 1) магматогенная (ювенильных вод), 2) седиментогенная (неразбавленной рапы бассейнов седиментации) и 3) седиментогенно-инфильтрогенная (метаморфизованных вод различного генезиса). Каждая из гипотез имеет своих сторонников и в той или иной мере заслуживает внимания. Однако в целом на современном уровне знаний рассматриваемая проблема не поддается окончательному решению. Многие исследователи, занимая крайние позиции, придают исключительное значение одним факторам и процессам, совершенно не принимая во внимание или недостаточно учитывая другие, не менее важные. Рассмотрим существующие взгляды более подробно.

Магматогенная гипотеза. Нельзя, очевидно, в отдельных случаях отрицать роль магматогенных вод в формировании состава концентрированных рассолов. Хлор, фтор, бром из кристаллического фундамента, безусловно, выносился, например на Сибирской платформе во время траппового магматизма. Но из этого вовсе не следует делать вывод о том, что рассолы (а также ангидриты и каменная соль!) связаны с газовой фазой магматизма (Е. С. Гавриленко, В. Ф. Дерпгольц, А. А. Дзюба, И. Н. Струа). Действие ювенильных флюидов нельзя считать ведущим фактором хотя бы потому, что, во-первых, оно на многих платформах, где встречены концентрированные рассолы, имеет ограниченные масштабы или вовсе не проявлялось, во-вторых, им нельзя объяснить повышенные содержания основных компонентов концентрированных рассолов — кальция и магния, в-третьих, оно не увязывается с парагенетической связью рассолов с осадочными толщами солей. Если магматогенные воды и принимали участие в формировании рассолов повышенной концентрации, то влияние их на состав было весьма незначительным.

Седиментогенные гипотезы весьма неоднородны. Объединяет эти концепции следующее: за исходный продукт концентрированных рассолов принимается морская вода солеродных бассейнов, сгущенная до минерализации в 300—450 г/л. Попав в земные недра, маточная рапа в течение длительного геологического времени находится в состоянии «покоя» и приходит в движение только под влиянием процессов отжатия воды из глинистых водоупоров. Таким образом, концентрированные рассолы в основной своей массе должны быть сингенетичны вмещающим породам.

Как же образовался ионно-солевой состав, если иметь в виду, что в нем доминируют хлориды кальция? Одни исследователи [Посохов, 1969, 1972] считают его унаследованным от «хлор-кальциевых» морей прошлых эпох, другие — и таких большинство [Балашов и др., 1968; Валяшко, 1963; Зайцев, 1958, 1960, 1968; и др.] — предполагают ионный обмен магния рапы на кальций породы, третьи [Лебедев, 1965; Ходьков, Валу-

конис, 1968] основную роль отводят не ионной абсорбции, а метасоматозу известняков с превращением их в доломиты и выделением в раствор кальция, четвертые [Шварцев, 1973, 1977] — непрерывному растворению сульфатов (гипса и ангидрита) вследствие неравновесности этой системы и осаждению вторичных карбонатов (доломита) с одновременным гидролизом алюмосиликатов и ионным разложением воды.

Наиболее ранние представления о механизме концентрирования хлоридов кальция были изложены Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужиным и др. По их данным, преобразование воды в бассейне седиментации происходит в соответствии с реакциями Мариньяка — Курнакова

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2, \quad (7.1)$$

Гайдингера

$$2CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4, \quad (7.2)$$

Курнакова — Жемчужина

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2CO_2. \quad (7.3)$$

Согласно приведенным реакциям, сульфаты выводятся из раствора в форме гипса, а магний в форме доломита, что ведет к относительному концентрированию хлоридов кальция. Иначе к рассматриваемой проблеме подходит С. Л. Шварцев (1973), который считает, что в захороняющихся водах сульфаты не осаждаются, а, наоборот, непрерывно растворяются и что механизм метаморфизации магниевых рассолов в кальциевые определяется реакцией

$$CaSO_4 + CaCO_3 + MgCl_2 + 2C + H_2O = CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + \\ + CO_2 + H_2S. \quad (7.4)$$

Нетрудно видеть, что все приведенные реакции базируются на образовании в процессе метаморфизации рассолов вторичных доломитов. В то же время процесс доломитообразования является обратимым, так как регулируется концентрацией углекислоты и содержанием в воде сульфатов. При высоком парциальном давлении CO_2 и дефиците сульфат-иона направление реакций (7.1) — (7.3) сдвинуто вправо. Такие условия характерны для подземных вод глубоких горизонтов. Если концентрация углекислоты небольшая и в растворе есть избыток сульфат-иона, происходит метасоматическое замещение доломита на кальцит и раздоломичивание пород, т. е. процесс, обратный доломитообразованию. Эта реакция протекает преимущественно в верхних горизонтах:

$$CaMg(CO_2)_2 + CaSO_4 \rightarrow 2CaCO_3 + MgSO_4. \quad (7.5)$$

С позиций приведенных механизмов вроде бы достаточно аргументированно выглядят как высокая минерализация, так и повышенные содержания в рассолах некоторых компонентов, в особенности кальция, стронция, калия и брома. Вместе с тем при таком подходе к проблеме формирования концентрированных рассолов обнаруживаются определенные изъяны геолого-исторического и физико-химического характера. Так, это чувствуется в концепции «хлор-кальциевых» морей: она совершенно отрицает какое-либо изменение состава подземных вод в ходе геологической истории. Да и гипотезы, связывающие появление хлоридных кальциевых рассолов путем замены магния раствора на кальций породы, игнорируют, например, диффузионные процессы. По существу, их основой является дальнейшая гидродинамическая стабильность в системе вода — порода на протяжении длительного геологического времени, с чем, вероятно, согласиться нельзя.

Если принять, что концентрированные рассолы появились из морской воды, аналогичной по составу современной и сгущенной до стадии садки

калийно-магнезиальных солей, то таким путем еще можно объяснить образование хлоридных магниевых рассолов. Судьба огромных количеств магния, перешедших затем из раствора в породу, связывается с доломитизацией известняков. Но, по мнению некоторых литологов (Я. К. Писарчик и др.), вторичные доломиты встречаются редко и подобный путь их образования мало вероятен. Таким образом, один из основных доводов в пользу «седиментационно-диагенетического» (В. И. Лебедев и др.) и «седиментационно-эпигенетического» (И. К. Зайцев и др.) происхождения теряет свою убедительность. Есть и другие противоречия, касающиеся, в частности, избыточного содержания отдельных компонентов в хлоридных кальциевых рассолах по сравнению с рапой соответствующей степени сгущения (например стронция, который удаляется из рапы при осадке доломита и гипса) или постепенного перехода по мере роста минерализации хлоридных натриевых и кальциево-натриевых рассолов (а не хлоридных магниевых!) в хлоридные кальциевые, что отмечается особенно хорошо на Сибирской платформе и в Припятской впадине. Противоречат рассматриваемой трактовке имеющиеся данные по определению изотопного состава и возраста концентрированных рассолов (см.: «Общая гидрогеология. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах»).

По нашему мнению, образование из маточной рапы рассолов с высокой концентрацией солей трудно объяснимо. Как явствует из многочисленных высказываний М. Г. Валяшко и И. К. Зайцева, минерализация рассолов целиком унаследована: концентрированные рассолы представляют не разбавленную, а только измененную маточную рапу. Выходит, на рапу не влияла дегидратационная вода, которая выделялась при переходе гипса в ангидрит. Так ли это? Рассолоносные толщи всюду перекрыты или подстилаются мощными толщами ангидритов. В прошлом выделение огромных количеств пресной воды при переходе гипса в ангидрит неизбежно приводило к разубоживанию маточной рапы [Borchert, 1959]. Ориентировочный расчет показывает, что на Сибирской платформе она могла разбавиться по крайней мере в 2—3 раза. Этот важный аргумент лишает седиментогенные гипотезы еще одного веского доказательства образования концентрированных рассолов исключительно за счет рапы солеродных бассейнов.

Отмеченные трудности заставляют многих исследователей искать иные пути формирования хлоридных кальциевых рассолов. Многие из них пытаются найти причины сложного природного явления в воздействии различных физических процессов на длительно покоящиеся воды. Так, для объяснения состава рассолов В. Ф. Дерпгольцем (1962) была привлечена диффузионная дифференциация вещества раствора под действием градиентов концентрации, температуры и давления, В. А. Сулиным (1948) и М. Е. Альтовским (1950) предложены процессы подземного испарения растворов, О. Я. Самойловым и Д. С. Соколовым (1957)—трансляционная самодиффузия ионов, К. В. Филатовым (1976) — гравитационная дифференциация. Гипотезы фильтрационного эффекта [Коржинский, 1947], осмотических процессов [Палей, 1948] и полупроницаемых глинистых мембран [Bredehoft e. a., 1963] добавляют к перечисленным взглядам возможное влияние сопротивления пород на растворенные вещества и растворитель при их движении под действием градиентов давлений (см. гл. 3).

Седиментогенно-инфильтрогенные гипотезы, которые подавляющую массу концентрированных рассолов связывают с водами различного генезиса, а растворенные соли — с водовмещающими породами, также достаточно разнообразны. Единым для них является то, что они не отрицают влияния ионно-солевого комплекса вод бассейнов седиментации на первых этапах их развития и в то же время учитывают последующие преобразования в системе вода — порода, обязанные деятельности инфильтрогенных вод [Кротова, 1962; Пиннекер, 1966, 1968; Якобсон, 1968], и разно-

образные процессы метаморфизации состава подземных вод [Кузнецов, Максимович, 1961; Красинцева, 1968; Питьева, 1978; Смирнов, 1971]. Концентрированные рассолы — смесь подземных вод различного генезиса, в которой седиментогенные воды замещены в той или иной мере главным образом древними инфильтрогенными водами. Седиментогенные воды заложили основу состава концентрированных рассолов, а инфильтрогенные ее преобразовали.

Исходя из тесной парагенетической связи концентрированных рассолов с галогенными формациями (ангидритом, галитом и калийными солями), сторонники седиментогенно-инфильтрогенного происхождения концентрированных рассолов полагают, что высокие содержания хлоридов щелочных земель появляются в результате преобразования рассолов любого генезиса и состава. Это могли быть остаточные растворы как сгущенные, так и разбавленные метаморфогенными водами. Вероятно, какую-то роль играли магматогенные воды. Однако ведущее значение, как показывает изучение многих солеродных бассейнов, имели инфильтрогенные воды хлоридного натриевого состава, образовавшиеся в результате выщелачивания. Именно они связаны взаимопереходами с концентрированными рассолами (рис. 7.8).

С позиций сторонников этой гипотезы метаморфизация рассолов происходит следующим образом. Галогенные формации содержат кальциевые карбонаты и ангидрит. Когда с ними контактируют рассолы, предельно насыщенные NaCl (минерализация 320 г/л), создаются условия для накопления и концентрирования $CaCl_2$ — соли с наиболее высокой растворимостью. Рассол превращается сначала в хлоридный кальциево-натриевый, а затем в хлоридный кальциевый. Источником кальция являются карбонаты, но ведущее значение, по-видимому, имеет извлечение кальция из ангидритов [Шварцев, 1975], поскольку процесс облегчается абиогенным восстановлением сульфат-иона до сероводорода с его удалением, после чего реакция приводит к накоплению кальция в растворе. Восстановление сульфатов как раз и является причиной высокого содержания сероводорода в хлоридных кальциевых рассолах. Извлечение кальция возможно также из терригенных пород, например при альбитизации плагиоклазов [Копелиович, 1965]. Причиной повышенного содержания кальция может быть

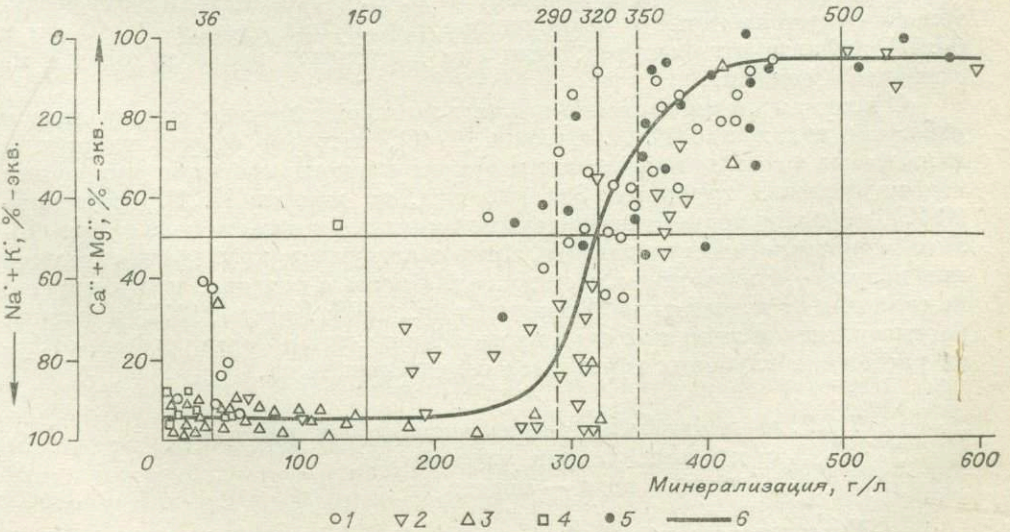


Рис. 7.8. Зависимость катионного состава от степени минерализации рассолов.

Соленые воды и рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна: *1* — терригенной формации *2* — соленосной формации, *3* — карбонатной формации, *4* — надсолевых отложений; *5* — рассолы из других регионов; *6* — линия средних значений.

и катионный обмен. При наличии в породах других сульфатных минералов жидкая фаза обогащается стронцием, барием и другими элементами. Обязательными условиями концентрирования рассолов считаются продолжительность процесса в масштабе геологического времени, восстановительная обстановка и термодинамические условия, свойственные зоне весьма затрудненного водообмена.

Иной состав пород необходим для образования хлоридных магниевых рассолов. Эти рассолы обычно не контактируют с кальцийсодержащими породами, а заключены в пластах каменной и калийных солей. Высокая концентрация хлорида магния обязана не столько маточной рапе, сколько процессам выщелачивания карналлита дегидратационными и инфильтрогенными водами [Fulda, 1943; Borchert, 1959]. Отсюда становится понятным, почему хлоридные магниевые рассолы широко распространены на калийных месторождениях (Предуралье, ГДР и т. д.) и, как правило, отсутствуют в карбонатных и ангидритовых толщах. Аналогичным образом происходит и обогащение рассолов калием. Высокие его содержания в рассолах обнаруживаются только там, где в геологическом разрезе содержатся калийные соли.

На заимствование многих элементов (не только тех, что были названы, но также брома, бора, лития и т. д.) из пород указывает удивительное сходство микрокомпонентного состава концентрированных рассолов и галогенных формаций. Отмечаемая обычно небольшая концентрация иода в рассолах легко объясняется низким его содержанием в породах. Переходу элементов из солей в раствор на больших глубинах способствует молекулярная диффузия, при этом повышение температуры и давления может привести к избирательному растворению отдельных элементов в количествах, гораздо больших, чем содержится в рапе.

Бром в соответствии с его распределением в галоидных солях (галите, сильвине и карналлите) способен переходить в жидкую фазу в очень больших количествах. Простой опыт с растворением карналлита показывает, что из этой соли в раствор переходит до 5—7 г/л брома. В какой-то мере бром, конечно, унаследован от маточной рапы. Однако в гораздо больших количествах он может извлекаться из минералов солей. Следует учитывать, что с увеличением температуры и давления растворимость соединений брома сильно возрастает. Исследования В. В. Красинцевой (1968) убедительно свидетельствуют о возможности обогащения бромом (до 10 г/л и более) инфильтрогенных вод, если они длительное время находятся на контакте с солями.

С позиции седиментогенно-инфильтрогенной гипотезы справедливо и известное положение В. А. Сулина (1948), который считал хлоридные кальциевые рассолы конечным продуктом концентрирования природных вод на больших глубинах. Эта гипотеза, по мнению Е. В. Пиннекера (1977), наиболее полно отвечает сумме имеющихся в настоящее время геолого-гидрогеологических данных, с нею согласуются результаты определения возраста и изотопного состава вод. Вместе с тем она, как и другие, не свободна от недостатков [Балашов и др., 1968; Карцев, 1972] и должна рассматриваться лишь как один из возможных путей формирования состава рассолов в глубоких горизонтах соленосных толщ.

7.4.2. Формирование концентрированных рассолов с позиции теории равновесия в системе вода — порода

Итак, подавляющее большинство исследователей считают, что формирование концентрированных рассолов генетически связано с захоронением маточной рапы солеродных бассейнов, которая в последующем либо была только метаморфизована, либо частично разбавлена или пол-

постью замещена дегидратационными и (или) инфильтрогенными водами с последующей глубокой их метаморфизацией в прямом направлении. Важно поэтому принципиально разобраться в возможном характере эволюции состава захороняющихся рассолов применительно к геологической модели формирующегося солеродного бассейна.

К сожалению, строгое термодинамическое обоснование равновесного состояния системы рассолы — горные породы на разных этапах ее эволюции встречает большие трудности и остается пока не разработанным. Однако качественно направленность изменения равновесных состояний вырисовывается достаточно четко.

Прежде всего необходимо давать себе отчет в том, что захороняющиеся рассолы, коль скоро из них осаждались сульфатные (гипс) и хлоридные (галит) соли, в любом случае были насыщены относительно не только отмеченных минералов, но и карбонатов, а также в зависимости от стадии галогенеза и другими солями (см. раздел. 7.1). Поэтому без изменения термодинамической и физико-химической обстановок эти рассолы не способны к растворению ни карбонатов, ни сульфатов, ни хлоридов. В этой связи представляются мало обоснованными взгляды отдельных исследователей, которые считают, что рассолы способны концентрировать различные элементы в огромных количествах за счет растворения карбонатных и других пород [Питьева, 1978]. Прежде всего для этого должны быть созданы соответствующие геохимические условия.

Вместе с тем даже наиболее крепкие рассолы солеродного бассейна, судя по характеру взаимодействия воды с алюмосиликатами (см. гл. 4), остаются неравновесными с магматическими, метаморфическими и терригенными осадочными (кроме глин) породами. Это обстоятельство также необходимо учитывать, так как мы имеем дело с водами, которые десятки, а возможно, и сотни миллионов лет взаимодействуют с вмещающими их породами и не находятся в абсолютном покое.

Установившееся в бассейне седиментации равновесие воды с солями не остается постоянным, а на первых же этапах захоронения нарушается вследствие начинающихся уже в иловую стадию процессов сульфатредукции (см. раздел 7.2). Применительно к крепким рассолам, в которых деятельность сульфатредуцирующих бактерий резко подавлена, время начала процессов восстановления сульфатов остается неясным. Однако сам факт их проявления не вызывает сомнений и подтверждается низкими содержаниями сульфат-иона в подземных рассолах (см. табл. 2.4), наличием в них больших количеств сероводорода, широким развитием в водовмещающих отложениях эпигенетических сульфидов и т. д. Нельзя не учитывать и роста с глубиной температуры, которая способствует развитию процессов сульфатредукции.

Так или иначе на одном из этапов захоронения рассолов в них начинают восстанавливаться сульфаты с образованием сероводорода и углекислого газа (за счет окисления органики). Это обстоятельство немедленно сказывается на термодинамическом состоянии рассматриваемой системы и приводит к растворению сульфатных минералов (гипса и др.)[1]. Следовательно, в случае контакта подземных рассолов с гипсом или ангидритом и удаления из них сульфат-иона подземные воды будут постепенно обогащаться ионом кальция вследствие прогрессирующего растворения названных минералов. При этом чем меньше окажется в рассолах сульфат-иона, тем больше они будут содержать кальция, что и подтверждается наличием в природных условиях обратной зависимости между этими элементами [Шварцев, 1973].

---

[1] Кстати, это может быть причиной отсутствия сульфатов в месторождениях калийных солей раннего палеозоя, а не бессульфатность морей того времени, как это полагает Ю. Ф. Кореннов (1974).

Концентрирование таким путем кальция приводит к нарушению карбонатного равновесия, которое было установлено в рассолах до начала сульфатредукции. Как следует из реакции растворения кальцита, константа которой

$$K = [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2 / P_{CO_2}, \qquad (7.6)$$

высокие содержания кальция в растворе возможны только при высоком парциальном давлении CO_2 и низкой активности HCO_3^-, что, в свою очередь, возможно только при низких значениях pH (уравнение (4.2)), которые действительно наблюдаются в концентрированных рассолах [Пиннекер, 1966].

Рост P_{CO_2} в рассолах обеспечивается окислением органики, сопровождающим восстановление сульфат-иона, а уменьшение HCO_3^- — связыванием иона CO_3^{2-} осаждающимися карбонатами в такой мере, которая обеспечивает в растворе, с одной стороны, концентрирование кальция, а с другой — понижение pH. Какие же карбонаты осаждаются в этих условиях?

Г. И. Теодорович (1958), обобщая огромный материал по генезису карбонатных пород, указывает, что доломит менее растворим, чем кальцит, в условиях повышенного значения P_{CO_2} и насыщения вод сульфатами Ca. Американские исследователи Р. Л. Фолк и Л. С. Ланд [Folk, Land, 1975] отдают предпочтение двум факторам: солености раствора и отношению в растворе Mg/Ca. В целом с повышением солености и значении Mg/Ca > 1 кристаллизация доломита термодинамически более выгодна, чем кальцита. В крепких пересыщенных рассолах доломит образуется, даже когда Mg/Ca < 1.

Термодинамические данные хорошо согласуются с геологическими. Известно, что среди карбонатных пород широко распространены пятнистые метасоматические доломиты, генезис которых хотя и является спорным, но безусловно вторичным. Н. М. Страхов (1963) такие доломиты называет седиментационно-диагенетическими.

Следовательно, та термодинамическая и геохимическая обстановка, которая складывается в рассолах в случае протекания процессов сульфатредукции, окисления органического вещества, растворения сульфатных минералов, роста P_{CO_2} и увеличения кислотности, оказывается благоприятной для осаждения доломитов и растворения карбонатов. Все это позволяет предложить уравнение (7.4) для объяснения формирования хлоридных кальциевых рассолов.

В приведенной реакции, которая энергетически является выгодной, связываются в единое целое такие известные процессы, как восстановление сульфатов до сероводорода и связанное с этим обессульфачивание рассолов, растворение сульфатных минералов, замещение кальцита доломитом, подкисление рассолов и накопление в них кальция, стронция и бария.

Таким образом, взаимодействием маточных рассолов с вмещающими сульфатно-карбонатными отложениями в строгом соответствии с направленностью эволюции равновесного состояния рассматриваемой системы удается объяснить многие известные факты метаморфизации захоронящихся рассолов. Вместе с тем рассолы в своей длительной эволюции контактируют не только с карбонатно-сульфатными, но и с терригенными породами, которые в той или иной мере всегда присутствуют в отложениях солеродного бассейна и которые также преобразуются при обязательном участии подземных вод. К сожалению, аспект взаимодействия воды с алюмосиликатными породами, за редким исключением, выпадает из поля зрения гидрогеологов, хотя и подчеркивался геохимиками [Копелиович, 1965; Лебедев, 1965; и др.].

Как уже отмечалось, захороняющиеся рассолы остаются неравновесными с эндогенными алюмосиликатами и поэтому в течение всего времени контактирования с ними растворяют одни минералы и образуют другие, устойчивые в данных условиях. Среди последних доминируют аутигенные глины и карбонаты, реже альбит и разнообразные цеолиты, состав которых определяется характером геохимической обстановки и составом рассолов. Все отмеченные процессы сопровождаются ионным разложением воды. Наконец, в этих условиях в больших масштабах преобразуются глины седиментационного генезиса в гидрослюды и хлориты также с разложением в соответствии с уравнением (4.14) больших объемов воды.

Сказанное позволяет обосновать положение, согласно которому *количество погребенной в процессе седиментации в солеродном бассейне воды не остается постоянным, а по мере протекания диагенетических и катагенетических преобразований горных пород постепенно уменьшается вследствие ее химического участия в многочисленных ионно-обменных реакциях.* Масштабы ионного разложения воды полностью контролируются масштабами минералогического преобразования водовмещающих пород и должны оцениваться в каждом конкретном случае отдельно.

Вследствие медленного, но строго направленного процесса разложения воды на ионы и связывания последних вторичными минералами в рассолах должен наблюдаться непрерывный процесс сгущения легко растворимых солей и выпадения в осадок тех, которые достигают предела своего насыщения. В частности, в этих условиях будут концентрироваться хлориды кальция, а выпадать в осадок хлориды натрия, если ими рассолы насыщены еще в бассейне седиментации. В пользу высказанных здесь положений свидетельствуют широко известные факты явно постседиментационного (эпигенетического) засоления различных типов пород в соленосных бассейнах (Припятский, Ангаро-Ленский и др.).

Изложенные представления о взаимодействии солеродной рапы с алюмосиликатными породами показывают, что последние, во-первых, могут служить источником значительного количества разнообразных элементов, включая Ca, Mg, K, Sr, B, Ba, Br, Li, Rb, Tl, часть из которых связывается вторичными минералами, а часть концентрируется в рассолах, во-вторых — влиять на характер формирующейся геохимической среды и, в-третьих — определять объемы разложившейся на ионы воды, а значит, контролировать рост минерализации рассолов выше того предела, который был достигнут в бассейне седиментации. Именно алюмосиликаты являются источником многих из тех элементов (с учетом объема разложенного на ионы количества воды), которые наблюдаются в рассолах в избыточном по сравнению с исходной рапой количестве (см. табл. 2.4). Изучение взаимодействия воды с алюмосиликатами — ключ к решению проблемы «избыточных» химических элементов в водах разного состава и генезиса, включая крепкие рассолы.

Таким образом, взаимодействием солеродной рапы с различными по составу породами, направленность которого контролируется эволюцией равновесия в системе вода — порода — газ — органическое вещество, удается объяснить большую часть наблюдаемых при метаморфизации рассолов явлений. При этом необходимо подчеркнуть, что эволюция состава рассолов и преобразование водовмещающих пород — это две стороны одного и того же процесса, и поэтому изучение их необходимо проводить в тесной взаимной увязке, учитывая не только масштабы растворенных, осажденных или преобразованных минералов, пород и органического вещества, но и объемы изменения состава раствора и состояния, включая ионное разложение растворителя. К сожалению, на данном этапе исследований такая комплексная работа не проводилась, и это должно явиться задачей дальнейших исследований. Что масштабы отмеченных явлений имеют геологически значимые результаты, подтверждено коли-

чественными данными на примере эволюции рассолов и преобразования водовмещающих пород на Сухотунгусской нефтегазовой площади [Букаты и др., 1977].

Изложенная схема метаморфизации седиментогенных рассолов ни в коем случае не исключает и явлений смешения их с водами другого генезиса, в том числе с инфильтрогенными или высвобождающимися при дегидратации минералов, например гипса. Дело в том, что такие воды уже в самые первые моменты контакта с соленосными отложениями наиболее активно растворяют сульфатные и хлоридные соли и постепенно приходят в равновесие с соответствующими минералами. В условиях затрудненного водообмена, восстановительной геохимической обстановки и геологически длительного нахождения воды в практически закрытых гидрогеологических бассейнах обязательно наступит момент, когда начнутся процессы сульфатредукции, дополнительного растворения сульфатов, концентрирования кальция и других элементов, о которых речь шла выше. Такие воды, попадая в терригенные породы, также растворяют алюмосиликаты и, участвуя в гидролитических реакциях, концентрируют подвижные химические элементы как за счет поступления их из горных пород, так и за счет относительного уменьшения объема воды. Следовательно, в наиболее общих чертах направленность метаморфизации инфильтрогенных вод с равновесных позиций идентична эволюции состава седиментогенных рассолов. Различие состоит лишь в том, что инфильтрогенные воды на первых этапах содержат мало элементов, которые концентрируются в солеродной рапе: брома, калия, магния, лития, бора и др. Однако со временем эта разница постепенно должна нивелироваться.

Таким образом, с термодинамических позиций частичное смешение захоронящихся рассолов с водами дегидрации, инфильтрогенными или какого-либо иного генезиса не может привести к изменению принципиальной направленности процессов метаморфизации рассолов.

ЛИТЕРАТУРА

Альтовский М. Е. К вопросу о формировании химического состава подземных вод.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, № 13. М.: Госгеолтехиздат, 1950, с. 23—29.

Балашов Л. С., Зайцев И. К., Овчинников А. М. Проблема генезиса подземных хлоридных кальциево-натриевых рассолов.— В кн.: Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М.: 1968, с. 5—47.

Белов Н. В., Зхус И. Д., Зубковская Е. И. О взаимосвязи преобразования глинистых минералов и рассеянного органического вещества.— Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 4, с. 928—931.

Букаты М. Б., Вожов В. И., Шварцев С. Л. Геологическая роль сульфатредукции в седиментогенных рассолах (на примере западной окраины Сибирской платформы).— В кн.: Гидрогеология нефтегазоносных бассейнов Сибири. Вып. 254. Новосибирск, 1977, с. 29—41.

Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962, 397 с.

Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки.— В кн.: Химия земной коры. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 257—277.

Гидрогеология СССР. Т. XVI. Западно-Сибирская равнина./Под ред. В. А. Нуднера. М.: Недра, 1970. 367 с.

Горшкова Т. И. Донные осадки и грунтовые растворы Азовского моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 477—503.

Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 271 с.

Дергольц В. Ф. Основной планетарный первоисточник природных вод Земли.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1962, № 11, с. 18—31.

Жеребцова И. К., Волкова И. Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера.— Геохимия, 1966, № 7, с. 832—845.

Зайцев И. К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР.— Бюл. ВСЕГЕИ, 1958, вып. 1, с. 123—136.

Зайцев И. К. Региональные закономерности гидрохимии подземных вод СССР.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 42—51.
Зайцев И. К. Анализ основных гипотез формирования соленых и рассольных вод в свете новейших данных.— Сов. геология, 1968, № 1, с. 57—67.
Зайцева Е. Я. Биогенные элементы в грунтовых растворах донных осадков Берингова моря.— Докл. АН СССР, 1954, т. 98, № 6.
Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. Изд. 1-е. М.: Гостоптехиздат, 1963. 353 с. Изд. 2-е, переработ. и доп. М.: Недра, 1972. 280 с.
Киссин И. Г., Пахомов С. И. Об основных направлениях метаморфизации подземных вод под влиянием высоких температур (по экспериментальным данным).— Изв. АН СССР. Серия геол., 1970, № 12, с. 74—89.
Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с.
Кореннов Ю. Ф. Об эволюции химического состава воды океанов в палеозое.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1974, № 6. 141 с.
Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1947, № 2 с.35—48.
Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. М.: Наука, 1968. 196 с.
Кротова В. А. Гидрогеологические факторы формирования нефтяных месторождений (на примере Предуралья). Л.: Гостоптехиздат, 1962. 330 с.
Кудельский А. В. Гидрогеология, гидрогеохимия йода. Минск: Наука и техника, 1976. 214 с.
Кузнецов А. М., Максимович Г. А. О закономерностях накопления бром-иона в подземных рассолах.— Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 5, с. 1179—1182.
Лебедев В. И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлор-кальциевых глубинных вод.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 237—247.
Матусевич В. М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 157 с.
Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов.— В кн.: Труды лаборатории гидрогеологических проблем. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 48—49
Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966. 332 с.
Пиннекер Е. В. Проблема формирования подземных концентрированных рассолов.— В кн.: Генезис минеральных и термальных вод. М.: Наука, 1968, с. 64—67.
Пиннекер Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии. М.: Наука, 1977. 196 с.
Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М.: Изд-во МГУ, 1969. 213 с.
Питьева К. Е. Гидрогеохимия. М.: Изд-во МГУ, 1978. 325 с.
Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 334 с.
Посохов Е. В. Сульфатные воды в природе. Л.: Гидрометеоиздат, 1972. 167 с.
Розин А. А. Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна и их формирование. Новосибирск: Наука, 1977. 101 с.
Самарина В. С. Гидрогеохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 360 с.
Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1957, № 3, с. 257—262.
Скиба С. И. Особенности литогенеза позднечетвертичных и современных отложений Керчинского пролива.— Изв. вузов. Геол. и разв., 1978, № 12, с. 38—43.
Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1971. 216 с.
Старикова Н. Д. Органическое вещество в жидкой фазе осадков Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 72—91.
Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. II, 574 с.; т. III. 550 с.
Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 536 с.
Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. Ч. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 105 с.
Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 246 с.
Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Л: Гостоптехиздат, 1958. 572 с.
Филатов К. В. Основные закономерности формирования химического состава подземных вод и поисковые признаки нефтегазоносности. М.: Недра, 1976. 304 с.
Ходьков Н. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 216 с.
Шварцев С. Л. Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа (в связи с формированием последних).— Геол. и геофизика, 1973, № 6, с. 23—30.

Шварцев С. Л. Разложение и синтез воды в процессе литогенеза.— Геол. и геофизика, 1975, № 5, с. 60—69.
Шварцев С. Л. О формировании крепких и предельно насыщенных подземных рассолов. Проблемы соленакопления. Т. 1. Новосибирск: Наука, 1977, с. 192—195.
Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с,
Якобсон Г. П. Динамика и формирование химического состава хлоридных натриево-кальциевых подземных вод.— В кн.: Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М., 1968, с. 171—173.
Al-Droubi A. Géochime des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tilhad. Strasbourg, 1976. 177 p.
Borchert H. Ozeane Salzlagerstatten. Berlin, 1959. 237 p.
Bredehoft J. D., Blyth C. R., White W. A., Maxey G. B. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations.— Bul. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1963, v. 47, N 2, p. 257—269.
Folk R. L., Land L. S. Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite.— Amer. Assoc. Petroleum. Geol Bul., 1975, v. 59, p. 60—68.
Fulda R. Zersetzung des Carnallitgasteins in ersoffenen Grubenraumen.— Kali. verw. Salze u Erdot, 1943.

---

8. ГЕОХИМИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВУЛКАНОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЦИКЛА

8.1. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОСНОВНЫХ ТИПОВ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ

В областях активного вулканизма, характеризующихся интенсивной газогидротермальной деятельностью и повышенными тепловыми потоками, создаются особые гидрогеологические условия и возникают специфические природные термальные растворы, не существующие ни в каких других геохимических обстановках земной коры.

Специфика гидрогеологической обстановки близ вулканических очагов определяется сложными взаимоотношениями рыхлых и связанных продуктов вулканической деятельности, своеобразием возникающих в результате ее структур (кальдеры, вулкано-тектонические депрессии и т. д.) и наличием на глубине (иногда незначительной) магматического расплава, из которого непрерывно выделяются летучие компоненты (см. «Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология»).

Как показывают наблюдения в кратерах действующих вулканов и на свежих лавовых потоках, в вулканических парогазовых выделениях помимо паров воды, составляющих обычно больше 90% от общей суммы всех компонентов, содержатся CO_2, CO, COS, SO_2, SO_3, H_2, HCl, HF, SiF_4, CH_4, NH_4, Cl, N_2, Ar, He и другие инертные газы, а также соединения бора, мышьяка, сульфаты и хлориды металлов.

При этом в высокотемпературных фумаролах (180—700°С) преобладают HCl, HF, SO_2, CO_2, H_2, NH_3, B, CH_4, H_2S, N_2, в среднетемпературных сольфатарах ($<$180°С) — H_2S, CO, CO_2, CH_4, N_2, SO_2, H_2, а в низкотемпературных ($<$100°С) — H_2S, CO, CO_2, CH_4 и N_2 [Иванов, Кононов, 1977].

Согласно расчетам К. Б. Краускопфа (1961), при одинаковой температуре (600°С), но в разных окислительно-восстановительных условиях состав вулканических газов также различен. Так, в резко окислительных обстановках содержание CO_2 выше, чем H_2S; в условиях от умеренно окис-

лительных до резко восстановительных важную роль играют H_2 и H_2S, а в сильно восстановительных могут появиться CO и CH_4.

Главные особенности состава гидротерм и закономерности их образования сходны для всех районов современного вулканизма. Анализ полученного в последние годы обширного гидрогеохимического материала позволяет выделить несколько типов термальных и минеральных вод, различающихся прежде всего своим газовым составом. Это сероводородно-углекислые, углекисло-водородные («водородные»), углекислые, азотно-углекислые, метановые (азотно-метановые) и азотные термы.

Сероводородно-углекислые воды наиболее часто встречаются на склонах и в кратерах действующих вулканов, иногда в гидротермальных системах, не связанных с поверхностными вулканическими постройками. Парогидротермы этого типа представляют собой смесь пара и вулканических газов (в исходном составе которых могут быть не только H_2S и CO_2, но и HCl, HF, SO_2 и т. п.). Температура таких парогазовых струй в кратерах активных вулканов достигает 700°. Как правило, они характеризуются очень низкой величиной pH и высокими (300—800 мВ) значениями Eh [Щербаков и др., 1974], высокой минерализацией конденсатов (до 15—20 г/л) и сульфатным или сульфатно-хлоридным анионным составом. Среди катионов часто важную роль играют H_2, Fe, Al, NH_4, обычно присутствуют Na, Mg, Ca и др. Вне вулканических построек такие парогидротермы встречены в двух гидротермальных системах тихоокеанских островных дуг — Мацукава (Япония) и Татун (о. Тайвань).

Термальные воды этого типа чаще всего представляют собой естественные конденсаты парогазовых струй, заполняющие более или менее крупные котлы на сольфатарных полях активных вулканических построек. Характерная особенность — присутствие свободной H_2SO_4 и, соответственно, кислая и сильно кислая реакция. Величина Eh таких сероводородно-углекислых терм изменяется от —300 до 0 мВ [Щербаков и др., 1974]. Дебиты «котлов» колеблются от 0,1 до 2 л/с, достигая иногда 10 л/с и более, а температура вод составляет обычно 75—100°С. Это сульфатные термы со сложным катионным составом (Fe, Al, NH_4, H_2, Na, Ca и др.), минерализацией от 1 до 20 г/л, высоким содержанием H_2SiO_3 и присутствием H_3BO_3. Их примерами могут служить источники Северо-Мутновские, Кихпинычевские, Узонские (ист. Черный) на Камчатке, Северо-Менделеевские, Головнинские на о. Кунашир, Кагамизава, Юмото, Дзидзою (Япония) и многие другие, формирующиеся в приповерхностной зоне областей активного вулканизма (табл. 8.1).

Если конденсация парогазовых струй происходит не в приповерхностных условиях, а в залегающих глубже водоносных горизонтах, формируется разновидность терм этого типа, отличающаяся большим содержанием хлоридов и более высокой минерализацией. Такие хлоридные или хлоридно-сульфатные термы характеризуются особенно кислой реакцией, но меньшим газосодержанием и в отличие от сероводородно-углекислых терм поверхностного формирования окислительной средой (Eh = 350—600 мВ). Термы этого типа часто встречаются на Курильских островах, Филиппинах, в Японии, Индонезии. По мнению К. К. Зеленова (1972), Е. А. Баскова и С. Н. Сурикова (1975), не исключена возможность присутствия таких терм и в субаквальных условиях, где их выходы могут быть приурочены к жерлам действующих вулканов. Об этом косвенно свидетельствуют наблюдения над подводными фумаролами, выносящими железо, марганец, медь и другие металлы, а также кремнекислоту.

Хотя для сероводородно-углекислых фумарольных терм наиболее типичен сульфатный, хлоридно-сульфатный и хлоридный состав, в отдельных случаях они могут быть и гидрокарбонатными. Таковы, например, некоторые фумарольные («псевдофумарольные») термы этого типа на вулкане Кошелева (Камчатка), в районах гидротермальных систем Вайра-

Таблица 8.1

Характерные сероводородно-углекислые (фумарольные) термы областей активного вулканизма *

Местоположение терм	Источники	T, °C	M, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л
СССР						
Камчатка	Северо-Мутновские	Кип.	2,7	$\frac{(SO_4+HSO_4)100}{H48Fe16NH_414}$	1,7	224
	Кихпинычевские	«	0,63	$\frac{SO_4100}{Na62NH_415Mg11Ca9}$	4,0	—
Курильские острова						
о. Кунашир	Северо-Менделеевские	69	4,9	$\frac{(SO_4+HSO_4)86Cl14}{H33(Na+K)33Al14}$	1,4	357
	Кислый Ключ	56	3,9	$\frac{Cl66(SO_4+HSO_4)34}{Al28(Na+K)26Fe17}$	2,4	426
о. Парамушир	Верхне-Юрьевские	95	17,6	$\frac{(SO_4+HSO_4)57Cl43}{H45Al21Fe16}$	0,86	317
Япония						
о. Хонсю	Кагамизава	55	0,52	$\frac{SO_460HSO_433}{H33Al27Ca16Na11Mg11}$	2,49	128
	Обуки	97,8	4,76	$\frac{Cl78SO_410HSO_48}{H70Al15Ca5}$	1,3	341

Окончание табл. 8.1

Местоположение терм	Источники	T, °C	M, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л
	Якияма	88	36,8	$\frac{Cl85HSO_410SO_45}{H57Ca14Na10K1}$	0,4	833
	Юмото (Насу)	70	2,72	$\frac{HSO_446SO_439Cl15}{H46Al29Ca10Mg8}$	1,5	191
о. Кюсю	Дзидзою (Бешпу)	49	0,33	$\frac{SO_479HSO_47Cl14}{Na29Al22Mg22Ca18}$	2,4	78
Индонезия, о. Ява	Бату-Питих	96	1,5	$\frac{(SO_4+HSO_4)99}{H62(Na+K)15}$	2,1	262
	Чиатер	40	1,26	$\frac{Cl63SO_434}{H31Al21Ca20Na12K3}$	2,32	204
	Кава-Иджен	20	106,34	$\frac{SO_468Cl32}{H57Al30}$	0,02	0,094
Африка, Эфиопия	Данакильская впадина					
	Купол Даллол	>107,5	300	$\frac{Cl99SO_41}{Na78Ca6K2}$	0,5	—
	Купол Черная Гора	110	429	$\frac{Cl100}{Mg95Ca3}$	3,0	—

* По данным В. И. Кононова (1965), В. В. Иванова (1960), Р. И. Ткаченко и др. (1978).

кей, Вайотапу и Роторуа (Новая Зеландия), на отдельных участках Йеллоустонского парка.

Еще более специфический ионно-солевой состав сероводородно-углекислых терм зафиксирован в одном из районов Африки. Здесь в северной части Данакильской впадины, заполненной толщей эвапоритов мощностью в несколько километров, разгружается своеобразная группа ультракислых (pH 0,2—0,5) источников, имеющих минерализацию до 600 г/л. Эти малодебитные термы с температурой до 110°С на поверхности имеют хлоридный натриевый или магниевый состав [Koga, Noda, 1974; Ткаченко и др., 1978].

Углекисло-водородные воды известны только в виде парогидротерм, распространенных главным образом в Срединной неовулканической зоне Исландии, являющейся своеобразным наземным продолжением рифтовой долины срединно-океанического хребта. Выделенные в качестве особого «водородного» типа гидротерм В. И. Кононовым и Б. Г. Поляком (1977), эти воды характеризуются высоким, иногда господствующим содержанием водорода в составе газов, среди которых присутствуют также CO_2, H_2S, N_2 (табл. 8.2). Они строго локализованы в районах голоценового вулканизма внутри Срединной Зоны. Здесь они встречаются как в центральных частях вулканических аппаратов, так и вне видимой связи с ними, трассируя зоны разгрузки мощных гидротермальных систем.

На действующих вулканах «водородный» состав характеризует парогазовые струи, связанные не только с извержением лавы (как, например, на вулкане Элдфедль, о. Хеймаэй), но и разгружающиеся в межпароксизмальную стадию их активности.

Гидротермальные системы с газами такого состава отличаются температурой до 350°С и высоким содержанием водорода. В гидротермальной системе Крабла — Наумафьядль зафиксированы максимальные содержания водорода в газе—до 64 об.%. [Sigvaldason, 1966], а общий его дебит превышает здесь 1000 м³/сут. Такие гидротермальные системы формируются как в зонах линейных разрывных нарушений (Крисувик, Тейстарейкир и др.), так и в более редких здесь кольцевых вулкано-тектонических структурах (Торфайокудль, Крабла — Наумафьядль). Они представляют собой крупные водообильные гидродинамические системы, отличающиеся особыми условиями циркуляции и разгрузки из-за высокой температуры. Их характерной чертой является разгрузка на дневную поверхность в виде мощных газо-пароводяных струй. В конденсатах этих струй среди анионов обычно ведущую роль играют SO_4, HCO_3 и H_3SiO_4, тогда как в глубинной жидкой фазе преобладают HS и HCO_3. В катионном составе доминирует натрий. Минерализация терм этого типа, как правило, меньше 2 г/л. При выходе на дневную поверхность они характеризуются низкими значениями Eh (от — 300 мВ до 0), слабощелочной реакцией и очень высоким (несколько сотен миллиграммов на литр) содержанием H_2SiO_3. На отдельных участках вблизи береговой линии некоторые термы этого типа имеют хлоридный натриевый состав и более высокую минерализацию. Так, на мысе Рейкьянес разгружаются хлоридные кальциево-натриевые рассолы с минерализацией до 55 г/л, температурой 290° на глубине 1700 м и pH 5—6,5.

За пределами Исландии «водородные» термы пока мало известны. Их аналогами являются, по-видимому, лишь Гейзеры Сонома в Калифорнии, где водород составляет 14—15% общего объема газов [Эллис, 1970], и термальное поле Ахуачапан в Сальвадоре, где его содержание достигает 40 об.% [Sigvaldason, Guellar, 1970]. Оба эти гидротермальные месторождения лежат в зоне примыкания Восточно-Тихоокеанского хребта к американскому континенту (через системы трансформных разломов), т. е. тоже относятся к геологическим структурам планетарного масштаба, где наиболее благоприятны условия для выноса к поверхности земли глубин-

Таблица 8.2

Характерные углекисло-водородные термы *

Местоположение терм	Источник	T, °C (пов./глуб.)	М, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л	Преобладающие газы, об. %		
							H_2	H_2S	CO_2
Исландия (Срединная неовулканическая (рифтовая) зона)	Наумафьядль, пароводяная смесь на выходе из скважины	кип./253	1,2	$\frac{H_2SiO_441HS26SO_423Cl5HCO_34}{Na90K9Ca1}$	9,2	514	44,53	0,001	55,33
	конденсат естественных паровых струй	кип./289	0,3	$\frac{SO_476Cl23}{Ca55(Na+K)44}$	4,4	234	—	—	—
	глубинная жидкая фаза, скважина	кип./253	1,4	$\frac{HS50HCO_317SO_411Cl8NaSO_47H_3SiO_45F2}{Na91K9}$	7,48	683	—	—	—
	Тейстарейкир, конденсат естественных паровых струй	кип.	1,7	$\frac{(SO_4+HSO_4)96}{Na30Al29H24Fe10}$	2,25	303,9	19,0	0,05	80,0
	Несьяведлир, Хенгидль, жидкая фаза, скважина	кип./222	0,8	$\frac{CO_358SO_429Cl10}{Na91K7}$	8,0	557,1	46,4	7,6	43,9
	Крисувик, жидкая фаза, скважина	кип./220	1,9	$\frac{Cl88SO_411}{Na91K6}$	8,0	649,5	7,0	9,8	82,8
	Торфайокудль, Эйрахвер, родник	94	1,4	$\frac{Cl59CO_326F7SO_46}{Na97K3}$	9,6	336,4	22,2	1,7	61,9
США, Калифорния	Гейзеры Сонома	кип./240	1,33	$\frac{SO_384HCO_315}{Mg47NH_433Ca15Na4K1}$	7,0	85,7	14,7	1,7	63,5
Сальвадор	Ахуачапан	кип./228	15,1	$\frac{Cl99}{Na83K9Ca7}$	7,0	570,3	10—40	—	50—80

* По данным В. И. Кононова, О. Г. Поляка (1977), А. Эллиса (1965), Д. Е. Уайта и др. [White e. a., 1971], Г. Е. Сигвалдасона и Г. Геллара [Sigvaldason, Guellar, 1970], С. Арнорссона и др. [Arnorsson e. a., 1978].

ного вещества. Поэтому кажется, что такой «водородный» тип термальных флюидов должен быть характерен для гидротермальной активности в системе срединно-океанических хребтов.

Углекислые воды приурочены обычно к крупным зонам разломов районов современного и раннечетвертичного вулканизма. Все они интенсивно газируют (содержание CO_2 в спонтанном газе составляет обычно 90 об.%, а концентрация колеблется от 0,5 до 3 г/л). Кроме того, в ряде вулканических районов на дневную поверхность выходят «сухие» струи углекислого газа. Вокруг выходов углекислых вод наблюдаются отложения травертинов и охристых осадков.

Величина минерализации углекислых парогидротерм варьирует в очень широких пределах — от <1 до >300 г/л. Она определяется фазовым состоянием флюида в резервуаре, обусловленным, в свою очередь, соотношением интенсивности теплового питания систем.

В системах с преобладанием пара минерализация обычно ниже 1 г/л и конденсат пара имеет гидрокарбонатный или сульфатный натриевый состав при почти полном отсутствии хлоридов. Доля газов в парогазовой смеси обычно невелика (до 5%) и лишь в итальянской гидротермальной системе Монте-Амиата достигает 80—90%. В системах с преобладанием воды парогидротермы приобретают, как правило, хлоридный натриевый состав, а минерализация их повышается. Сравнительно низка она (до 5 г/л) у новозеландских гидротермальных месторождений Бродлендс, Каверау, Орайкейкорако, Вайотапу, Вайракей, заключенных в вулканических толщах. Выше она (около 25 г/л) в углекислых береговых парогидротермах Гваделупы (Карибский бассейн) и Флегрейских полей (Италия), а в высокотермальных рассолах калифорнийского грабена (Солтон Си и др.), заполненного терригенными и эвапоритовыми толщами, достигает 306 г/л (табл. 8.3).

Необычный для термальных рассолов сульфатный калиево-натриевый состав имеют итальянские парогидротермы Чезано, встреченные в небольшой кальдере Бачано Валлей в 15 км севернее Рима. Они приурочены к вулканогенным толщам и эвапоритовым формациям триаса, содер-

Таблица 8.3

Характерные углекислые парогидротермы областей современного вулканизма и активной магматической деятельности *

Местоположение парогидротерм	Источник	T, °C	М, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л
Парогидротермы с преобладанием воды						
Новая Зеландия	Вайракей	260	4,7	$\frac{Cl98SO_41}{Na90K9Ca1}$	8,4	896
Италия	Кампи Флегрей	286	34,2	$\frac{Cl98SO_42}{Na99}$	—	—
США, Калифорния	Солтон Си	340	305,6	$\frac{Cl100}{Na47Ca39K12Li1}$	5,5	—
Парогидротермы с преобладанием пара						
США, Невада	Стимбот Спрингс	161—240	0,083	$\frac{SO_458HCO_340Cl2}{Na48Ca38K14}$	6,5	18
Йеллоустонский парк	Мад Вулкано	131—240	0,491	$\frac{HCO_370SO_425Cl5}{Na70Ca22K5NH_43}$	8,5	—

* По данным Д. Е. Уайта и др. [White e. a. 1971], А. Эллиса (1970).

жащим значительные количества $CaSO_4$. Отличительной особенностью этого высокотемпературного (210°С на глубине 1400 м) и высокоминерализованного (>356 г/л) рассола являются высокие содержания SO_4, K, Rb, Cs и H_3BO_3, относительно небольшие количества Fe и тяжелых металлов и полное отсутствие в составе газов H_2S.

Углекислые гидротермы широко распространены во всех районах современного и недавнего вулканизма. Температура их на выходе варьирует от 20 до 100°С, но обычно менее 80°. Они характеризуются несколько повышенным содержанием H_2SiO_3 (до 200 мг/л), интенсивно газируют и формируют на выходе карбонатные отложения — травертины. Образовались в переходной геохимической обстановке, в которой значения Eh изменяются от 0 до +250 мВ [Щербаков и др., 1974]. Подавляющее большинство этих терм характеризуется субнейтральной реакцией (pH 6—8), и лишь одна их разновидность — специфические содовые воды, разгружающиеся в Восточно-Африканском рифте,— имеет pH 9—10. Ионно-солевой состав рассматриваемых терм чрезвычайно разнообразен.

Гидрокарбонатные углекислые термы распространены наиболее широко. Обычно в их катионном составе ведущую роль играет Na при подчиненных количествах Ca. Характерным их примером являются источники Лисуходль в Исландии. Реже встречаются гидрокарбонатные магниевые углекислые термы, приуроченные к зоне развития доломитизированных пород. Пример таких вод — источник Марибажа и некоторые другие углекислые термы Индонезии. Минерализация гидрокарбонатных углекислых терм, как правило, ниже 5 г/л. Исключением являются высокоминерализованные гидрокарбонатные натриевые воды, встреченные в Восточно-Африканской рифтовой зоне, где развиты карбонатитовые лавы. Здесь по берегам содовых озер Шала, Магади, Натрон и других выходят термальные углекислые карбонатно-гидрокарбонатные натриевые источники (pH 9—10) с температурой от 37 до 96°С и минерализацией 20—37, а в отдельных случаях до 76 г/л.

Сульфатные углекислые термы менее распространены. Их примером могут служить Апапельские источники на Камчатке и группа источников Витербо в Центральной Италии. Это маломинерализованные воды, в катионном составе которых преобладают Ca и Mg. Они имеют слабокислую реакцию и температуру менее 70°С.

Известны и хлоридные углекислые термы. Наиболее ярким их представителем являются термальные рассолы месторождения Арима (о. Хонсю), минерализация которых достигает 77 г/л, температура на поверхности колеблется от 48 до 96°С, а на глубине 168 м составляет 133°С. Состав воды хлоридный кальциево-натриевый, pH изменяется от 6,1 до 6,6. Абсолютное содержание углекислоты, по различным данным, составляет от 200 до 500 мг/л. В их газовом составе в заметных количествах обнаружен также водород [Nakamura, Maeda, 1961].

Как правило, дебиты углекислых терм не превышают 20 л/с, но известны отдельные их выходы со значительно большим расходом. Так, группа горячих (66°С) углекислых терм Рамбо в Танзании, разгружающихся на участке 100×100 м в долине р. Сонгве, имеет общий дебит 500—1000 л/с. [Ткаченко и др., 1978]. Для многих углекислых терм смешанного состава характерно присутствие растворенного H_2S. Наличием заметных количеств сульфат-иона и сероводорода отличаются термальные углекислые воды Западно-Африканского рифта.

Азотно-углекислые воды в форме широко известных парогидротерм и гидротерм распространены в областях современного вулканизма. По газовому составу эти термы азотно-углекислые или углекисло-азотные, иногда с незначительной примесью CH_4 и H_2S. Содержание газов в них обычно не превышает 50—100 мл/л. Общей их чертой является щелочная реакция на выходе и переходные значения Eh (0 — (+250) мВ).

Таблица 8.4

Характерные азотно-углекислые термы областей активного вулканизма *

Местоположение терм	Источники	T, °C $\left(\frac{\text{пов.}}{\text{глуб.}}\right)$	М, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л
			Парогидротермы			
СССР						
Камчатка	Гейзерные	$\frac{\text{кип.}}{250}$	2,4	$\frac{Cl83SO_48}{(Na+K)94Ca5}$	8,7	333
	Паужетские	$\frac{\text{кип.}}{200}$	3,1	$\frac{Cl95SO_45}{(Na+K)94Ca6}$	8,2	305
о. Кунашир	Горячий Пляж	$\frac{\text{кип.}}{160}$	4,6	$\frac{Cl96SO_42}{(Na+K)93Ca6}$	8,1	309
Япония	Оникобе	$\frac{\text{кип.}}{—}$	1,26	$\frac{Cl82SO_410}{Na87Ca7K3}$	8,4	273
	Наруго	$\frac{\text{кип.}}{—}$	1,65	$\frac{Cl65SO_433}{Na92K2}$	8,4	—
	Вакура	94,2	20,45	$\frac{Cl99}{(Na+K)54Ca44}$	7,8	—
Исландия	Большой Гейзер	$\frac{87(100)}{253}$	1,3	$\frac{(HCO_3+CO_3)39SO_431Cl15}{(Na+K)93}$	9,2	662
	Аурхвер	$\frac{\text{кип.}}{—}$	0,4	$\frac{SO_436(HCO_3+CO_3)25Cl24}{(Na+K)93}$	9,3	158
	Хвераведлир (Рейкьяхверфи)	»	0,3	$\frac{(HCO_3+CO_3)45HSiO_320SO_416Cl16}{(Na+K)96Ca2}$	9,6	182
США, Йеллоустонский парк	Бассейн Верхний	»	1,7	$\frac{(HCO_3+CO_3)49Cl43}{(Na+K)99}$	8,7	—
Африка, Эфиопия	Гейзер Лангано	»	2,4	$\frac{(HCO_3+CO_3)44Cl38SO_416}{Na96K4}$	9,1	225

	Боле	94 / —	2,0	$\frac{(HCO_3+CO_3)42Cl28SO_428}{Na97K3}$	8,7	220
	Аллалобеда	кип. / —	2,1	$\frac{Cl71SO_420}{Na89K6}$	8,4	450
		Гидротермы				
СССР, Камчатка	Карымские	38 / —	1,1	$\frac{SO_489HCO_35Cl5}{Na84Mg10K5Ca1}$	8,15	—
Индонезия						
о. Сулавеси	Пасо	70 / —	0,632	$\frac{HCO_353Cl42}{Na88Ca6K3}$	—	103
о. Ява	Район вулкана Диенг	37 / —	0,702	$\frac{HCO_372SO_418Cl10}{Na50Mg19Ca17K9}$	7,7	—
о. Бали	На западном побережье	37 / —	0,536	$\frac{Cl54SO_440}{Na65Ca30K5}$	6,1	—
	Урун Дака	97 / —	13,2	$\frac{Cl95}{(Na+K)78Ca17}$	—	—
Исландия	Лойгаведлир	70 / —	0,69	$\frac{(HCO_3+CO_3)87SO_48}{Na89Ca6}$	8,1	156
Африка, Эфиопия	Унда Билен	40 / —	1,0	$\frac{HCO_350Cl30SO_417}{Na98K2}$	—	110
	Ханфере Ала (в грабене Доби)	35 / —	2,3	$\frac{Cl83SO_49}{Na90K4}$	—	90
	В грабене Тео	74 / —	1,8	$\frac{Cl73SO_415}{Na85Ca11K3}$	6,5	20
	На восточном берегу оз. Афрер	52 / —	39,2	$\frac{Cl99}{Na66Ca27K2}$	—	86

* По данным В. И. Кононова (1965), В. В. Иванова и В. И. Кононова (1977), Р. И. Ткаченко и др. (1974, 1978).

Азотно-углекислые парогидротермы по своему облику довольно близки рассмотренным выше углекислым, отличаются от них лишь несколько меньшим тепловым потенциалом и газовым фактором. В естественных очагах разгрузки эти парогидротермы обладают большими дебитами (до 50—100 л/с), выходят на дневную поверхность в виде кипящих источников и иногда гейзеров, отличаются невысокой минерализацией (<5 г/л), температурой 180—200°С и сложным анионным составом (табл. 8.4).

Гидрокарбонаты преобладают в водах группы широко известного Большого Гейзера и некоторых других исландских парогидротерм, например Хвераведлир, Рейкьяхверфи, Флудир, расположенных в основном по периферии Срединной неовулканической зоны. В некоторых исландских парогидротермах в анионном составе доминирует сульфат, а гидрокарбонат преобладает над хлором (источники Аурхвер).

Хлоридно-сульфатный анионный состав имеют некоторые азотно-углекислые парогидротермы островных дуг (например, Большие Банные источники на Камчатке), но для большинства из них характерен хлоридный состав. Такие термы имеют щелочную (на выходе) реакцию (pH 8—8,7), несколько бо́льшую минерализацию (2—5 г/л), весьма незначительные содержания SO_4 и HCO_3, повышенные концентрации B и H_2SiO_3 (до 0,4 г/л). При активном вскипании парогидротерм на поверхности из них выпадает кремнезем, образующий отложения гейзерита, характерные для источников данного типа. Типичными представителями этих терм являются известные гидротермальные месторождения Паужетское, Гейзерное и Киреунское — на Камчатке, а также Ою, Оникобе и Одаке — в Японии и Тиви — на Филиппинах. Есть такие парогидротермы и в Восточно-Африканской рифтовой зоне.

Азотно-углекислые гидротермы с температурой на выходе от 30 до 100°С имеют пестрый анионный состав (среди катионов в водах этого типа всегда преобладает натрий — см. табл. 8.4). Хлоридно- или сульфатно-гидрокарбонатные термы встречены в Индонезии (источники Пасо на о. Сулавеси и др.), в Исландии (Лойгарведлир), а также в некоторых районах Эфиопии (в долине р. Аваш и Долине Озер). Реже встречаются сульфатные термы такого типа. Их примером могут служить Карымские источники на Камчатке. Все они имеют сравнительно небольшую минерализацию (< 3 г/л).

Метановые и азотно-метановые воды в областях современного вулканизма распространены в артезианских бассейнах, приуроченных к межгорным впадинам и предгорным прогибам, некоторым грабенам рифтовых зон и т. п. Глубинная температура этих вод значительно варьирует — от < 50 до > 200°С. Они характеризуются широким интервалом значений pH (от 5 до 9,0) и низкими величинами Eh (от — 250 до 0 мВ).

Метановые парогидротермы отмечаются на участках новейшего магматизма (вулканизма) — главным образом в грабенах Восточно-Африканской рифтовой зоны, где циркулируют в мощных (до 3000 м) толщах вулканогенно-осадочных отложений неоген-четвертичного возраста [Ткаченко и др., 1978].

В вулканических парогазовых выделениях также иногда отмечались повышенные содержания метана. Так, в газах фумарол вулкана Новарупта (Аляска) содержание CH_4 составляет 10 об.%, вулкана Асаяма (Япония) — 14 об.%. В Атлантической вулканической провинции наблюдались выходы метана при извержении вблизи Азорских островов, содержание CH_4 в газах достигало 86,6 об.% [Уайт, Уоринг, 1965].

Метановые и азотно-метановые гидротермы распространены в вулканических областях зоны непосредственного химического воздействия магматических процессов. Они встречаются во многих районах Тихоокеанской, Средиземноморской и Восточно-Африканской провинций (табл. 8.5).

Термы рассматриваемого вида имеют обычно хлоридный, реже гидро-

Таблица 8.5

Характерные метановые и азотно-метановые термы *

Местоположение терм	Источник	T, °С	М, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л	Преобладающие газы, об. %		
							CH_4	N_2	CO_2
СССР Камчатка	Богачевская пл. (с гл. 2380 м)	78	12,5	$\frac{Cl96HCO_3 2}{Ca51(Na+K)46}$	—	—	90,4	5,77	0,66
	Саванские	75	0,913	$\frac{Cl89HCO_3 11}{Na76K9Ca8Mg4NH_4 3}$	7,4	69,0	89,9	10,1	0,0
	Нижне-Голыгинские	74	2,737	$\frac{SO_4 59Cl21HCO_3 20}{Na69Ca28Mg3}$	7,3	182,0	54,5	32,9	12,6
о. Итуруп	Горячий ключ	55	2,456	$\frac{Cl56HCO_3 43SO_4 1}{Na85Ca6Mg5K4}$	7,2	182	57,3	30,3	12,1
Япония, о. Окинава	Наха, скв. Р-2	28,5	16,960	$\frac{Cl99}{Na92Ca5Mg3}$	8,7		89,52	9,72	0,24
Индонезия, о. Ява	Дженок		23,356	$\frac{Cl98HCO_3 2}{Na96Ca2Mg2}$	—	—	—	—	—
Новая Зеландия	Морера	49	23,221	$\frac{Cl99}{Na99K1}$	—	—	84,0	16,0	0,0

* По данным В. В. Иванова (1960), Г. А. Уоринга [Waring, 1965], Е. А. Баскакова, С. Н. Сурикова (1975).

Таблица 8.6

Характерные азотные термы *

Местоположение терм	Источники	$T°$, С	М, г/л	Формула ионного состава	pH	H_2SiO_3, мг/л
СССР Камчатка	Нижне-Паратунские	61,0	1,5	$\frac{SO_4 69 Cl 26}{(Na+K)61 Ca 37}$	8,2	81,0
	Начикинские	80,6	1,2	$\frac{SO_4 59 Cl 34}{(Na+K)92}$	8,4	126,0
	Двухъюрточные	74,8	2,4	$\frac{Cl 47 SO_4 43}{(Na+K)81 Ca 16}$	7,2	142,8
о. Кунашир	Добрый ключ	68,0	1,4	$\frac{Cl 63 SO_4 34}{(Na+K)72 Ca 23}$	8,0	174,0
Япония	Дого	49,4	0,216	$\frac{HCO_3 51 Cl 42}{Na 75 Ca 10 K 7}$	8,8	400
	Сюнзендзи	78	1,1	$\frac{Cl 60 SO_4 32}{Na 75 Ca 10 K 7}$	8,6	—
	Ямасиро	46,5	1,125	$\frac{SO_4 88}{Ca 63 Na 37}$	8,6	—
	Атами	77	9,24	$\frac{Cl 100}{Na 64 Ca 36}$	—	680

Индонезия						
	Чи Солок	95	1,11	$\frac{Cl53SO_4 30HCO_3 17}{Na74Ca17K5}$	8,85	185
	Чи Лахар	37,5	0,336	$\frac{Cl68HCO_3 28}{Na82K8}$	7,9	0,04
	Кракал	40,0	12,1	$\frac{Cl100}{Ca55(Na+K)45}$	—	—
Африка						
Эфиопия	Карту	61,5	1,0	$\frac{HCO_3 69SO_4 26}{Na93}$	8,1	170
Уганда	Ихимбо	69,0	0,57	$\frac{SO_4 52Cl25HCO_3 23}{(Na+K)94}$	8,5	—
Танзания	Скала Аида	65,5	4,2	$\frac{Cl75SO_4 22}{Na89K3}$	—	130
Танганьика	Увинза	25	183,0	$\frac{Cl95}{Na92K2}$	7,5	—
Исландия						
	Вармахлид	90	0,35	$\frac{SO_4 42Cl32(HCO_3+CO_3)21}{Na100}$	9,6	166,4
	Рейкир Фнёскадалур	90	0,25	$\frac{(HCO_3+CO_3)56HSiO_3 16SO_4 13Cl10F4}{Na89Ca6Mg5}$	9,6	122,2

* По данным В. И. Кононова, Б. Г. Поляка (1977), В. В. Иванова (1960), Р. И. Ткаченко и др. (1974, 1978).

карбонатно-хлоридный натриевый состав. Гидрокарбонатные и сульфатные термы довольно редки. На Камчатке известен лишь один сульфатный кальциевый источник такого типа — Нижне-Голыгинский. Минерализация терм в более глубоких горизонтах возрастает. Для этих вод характерно наличие брома, иода, нафтеновых кислот, типично «морское» значение отношения Cl/Br. В естественных выходах термы этого типа иногда содержат помимо метана и азота заметное количество CO_2. Обычно содержание метана изменяется от 50 до 98 об.%, увеличиваясь с глубиной.

Особый тип термальных рассолов с таким газовым составом распространен на побережье Красного моря. Здесь в отложениях палеозоя и мезозоя на глубине 900—1000 м встречены азотно-метановые и метановые рассолы хлоридного кальциево-натриевого состава с температурой 65—70°С и минерализацией до 288 г/л (см. раздел 8.3).

Азотные гидротермы представляют собой характерную группу щелочных вод (pH 8—10) с температурой на выходе обычно ниже точки кипения, а на глубине около 2 км — не более 150°С. Газосодержание этих вод низкое, газ почти целиком (95—99 об.%) состоит из азота (табл. 8.6). Воды имеют переходные значения Eh от 10 до 160 мВ. В отдельных случаях наблюдаются слабо восстановительные среды при наличии гидросульфидного иона [Щербаков и др., 1974].

Термы этого типа широко распространены вне областей современного вулканизма (см. раздел 6.6), а в пределах последних находятся вдали от действующих вулканов, вне зон интенсивного влияния магматических и термометаморфических процессов. Они приурочены к зонам новейших тектонических разломов, секущих магматические и метаморфические породы разного возраста. Месторождения азотных терм формируются, как правило, в наложенных на более крупные структуры узких грабенах. Отдельные месторождения могут быть связаны также с локальными особенностями строения этих структур — местными горстовыми поднятиями, зонами дробления и т. п.

По составу и минерализации азотные термы весьма разнообразны. Наиболее широко развиты гидрокарбонатные, сульфатно-гидрокарбонатные и хлоридно-карбонатные натриевые или кальциево-натриевые щелочные с минерализацией < 1 г/л и температурой до 80—90°С. В Тихоокеанском поясе они встречаются в гидрогеологических массивах, сложенных кристаллическими породами в зонах новейших разломов. Дебиты источников достигают 10—20 л/с.

Необычно высокое содержание гелия в источниках этого типа отмечается [Ткаченко и др., 1978] на восточном берегу оз. Виктория. Здесь с тектоническим нарушением в породах палеоген-неогенового возраста связан выход сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод, в газовом составе которых преобладают азот (81,2—88,2 об.%) и гелий (9,3—17,9 об.%).

Азотные термы с преобладанием сульфатов и хлоридов широко развиты также в Тихоокеанском и Атлантическом поясах. Температура вод колеблется от 25 до 100°С, но наиболее характерные ее значения — 60—70°. Дебит большинства групп термопроявлений не превышает 10 л/с, но у наиболее крупных достигает 20 л/с и более. На Камчатке они, как правило, связаны с ее средним структурным ярусом, представленным вулканогенными и вулканогенно-осадочными палеоген-неогеновыми породами и реже — с вулканогенно-сланцевыми породами мезозоя.

Азотные щелочные термы с преобладанием в составе вод хлора и натрия распространены менее широко, чем предыдущие. По минерализации их можно подразделить на две подгруппы: маломинерализованных (< 5 г/л) и минерализованных (5—35 г/л) вод. К первой относятся некоторые источники Камчатки, Курильских островов, Индонезии и Новой Зеландии. Их минерализация не превышает обычно 1 г/л, температура

колеблется от 35 до 70°С, лишь в некоторых выходах достигая точки кипения. В Восточно-Африканской области воды этого типа имеют несколько большую минерализацию (от 1 до 5 г/л). Дебиты источников не превышают здесь первых литров в секунду, а температура воды варьирует от 25 до 96°С. Примерами азотных терм такого типа могут служить источники Монкмуллу, Джомбо, Киберо (Эфиопия), Скала Аида, Мпонде Таква (Танзания) и некоторые другие [Ткаченко и др., 1978].

Минерализованные (обычно 10—20 г/л) азотные термы хлоридного кальциево-натриевого состава встречаются на восточном побережье Азиатского и западном побережье Северо-Американского материков. Это так называемые береговые термы, типичными примерами которых являются источники Атами, Дзебан (Япония), Читоток, Кракал (Индонезия), некоторые источники на о. Фиджи и др. Выходы береговых терм приурочены к зонам крупных тектонических дроблений в самых разнообразных геологических формациях.

8.2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ВЗГЛЯДЫ НА ГЕНЕЗИС ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Разносторонние исследования, проведенные в последние десятилетия в областях современного активного вулканизма — в СССР, США, Новой Зеландии, Италии, Японии, Исландии, Мексике, Эфиопии, Кении и других странах, дали новые важные материалы, значительно расширившие и во многом изменившие ранее существовавшие представления о распространении, составе и генезисе термальных вод.

Исследуя основные факторы и процессы, участвующие в формировании термальных растворов, многие ученые стремились прежде всего выяснить закономерности распространения термальных вод, генезис самой воды и растворенных в ней веществ, источники теплового питания гидротермальных систем, роль современных гидротерм в минерало- и рудообразующих процессах, особенности динамики парогидротерм, оценить их ресурсы и возможности практического использования. Для нас наибольший интерес представляют источники воды, растворенного вещества и исходный состав различных генетических типов вод. Остановимся на этих вопросах более подробно.

8.2.1. Источники воды в гидротермальных системах

Вопросы генезиса воды в гидротермальных системах издавна привлекали внимание исследователей. Их постановка относится ко времени известного спора «плутонистов» и «нептунистов», и в течение многих лет они дискутировались, причем временами господствовали то одни, то другие представления, но в последние годы некогда полярные позиции заметно сблизились.

Если в 30—40-х годах в работах многих геологов (В. Линдгрен, Л. К. Грейтон, Б. И. Пийп и др.) гидротермы рассматривались как изолированные динамические системы, берущие начало от магматических очагов, а основным источником воды и переносимых ею компонентов считалась магма, то с середины 50-х годов начала преобладать иная точка зрения. В работах гидрогеологов А. Дея, Е. Аллена, А. М. Овчинникова, А. И. Германова, В. В. Иванова, Б. Ф. Маврицкого, В. М. Швеца, А. В. Щербакова и других гидротермальные растворы описываются как гравитационные подземные воды артезианского типа, нагревающиеся внутренним теплом Земли. Присутствие в них ювенильной составляющей резко ограничивалось или вовсе отрицалось. Причем начиная с 1956 г. эти представления стали основываться на результатах изотопных иссле-

дований самой воды. В известной работе Г. Крейга, К. Боато и Д. Уайта рассматривались изотопы кислорода и водорода термальных вод и приводился анализ данных по δD и δO^{18} в различных геотермальных месторождениях [Craig e. a., 1956]. Впервые было установлено сходство изотопного состава термальных и поверхностных вод. При этом было показано, что термальные воды обычно обогащены по отношению к местным атмосферным водам тяжелым кислородом (что объясняется кислородным обменом с силикатами), а содержание дейтерия в них оказывается таким же, как и в поверхностных водах данного района. Это, по мнению авторов, говорит о тесной генетической связи термальных вод с метеорными и о явном преобладании последних в составе гидротерм. Ювенильная же составляющая не должна превышать в них 5% (в пределах точности метода). Позднее Д. Уайт несколько увеличил эту цифру — до 10% и более.

Последующие многочисленные исследования D/H и O^{18}/O^{16} в различных гидротермальных системах мира в целом подтвердили этот вывод. Наблюдающиеся же различия в содержании дейтерия в поверхностных и подземных водах объяснялись более удаленным и высоким положением областей питания. Это характерно, например, для всех термальных вод Исландии и некоторых источников Японии. От местных метеорных вод в значительной степени отличаются по содержанию дейтерия погребенные или метаморфогенные воды, например термы Берегового хребта в Калифорнии [White, 1969] или термальные рассолы Аримы и Такаразуки в Японии [Matsubaya e. a., 1973].

Основываясь на данных по изотопному составу водорода, многие гидрогеологи стали принимать как аксиому вывод о полном (>95%) преобладании метеорных вод в составе любых гидротерм, в том числе формирующихся в районах активного вулканизма. Однако представляется, что на основании одних только значений δD и δO^{18} нельзя сделать окончательного вывода о доле разных составляющих в воде гидротерм (см. «Общая гидрогеология. Геологическая деятельность и история воды...»).

Так как в настоящее время еще нет достоверных данных о содержании тяжелых изотопов водорода и кислорода в ювенильных водах, для более обоснованного суждения о генезисе термальных вод данные по их изотопному составу следует использовать в комплексе с другими показателями, в частности с данными о тепловой мощности гидротерм.

Анализ гидрогеологических условий и теплового баланса гидротермальных систем, проведенный различными исследователями (К. Банвелл, Д. Уайт, В. В. Аверьев, Е. А. Вакин, В. М. Сугробов, Ю. Ф. Манухин, В. И. Кононов и др.), показал, что прогрев этих систем, как правило, не может быть обеспечен только съемом кондуктивного регионального теплового потока движущимися инфильтрогенными водами. Попытки некоторых исследователей [Эллис, 1965] объяснить дополнительный нагрев таких вод за счет экзотермических реакций раскристаллизации стекловатых изверженных пород или других метасоматических преобразований не нашли подтверждения в последующих более детальных работах. По расчетам Д. Уайта [White, 1957], для нагревания подземных вод в системе Стимбот до температуры 170°С глубинным паром с теплосодержанием 500 кал/г необходимо, чтобы гидротермы содержали 35% такого пара.

В. В. Аверьев (1964, 1966) прогрев наиболее мощных гидротермальных систем Камчатки объясняет только подмешиванием к ним высоконагретого парогазового флюида, мигрирующего с больших глубин и представляющего собой так называемый газообразный магматический дериват, отделение которого происходит на границе коры и мантии. В. В. Аверьев отрицает представление о том, что гидротермальный процесс является следствием внедрения в верхние горизонты земной коры масс магматического материала. По его мнению, гидротермальная деятельность находится в парагенетической связи с кислым вулканизмом, причем оба

эти явления обусловлены одной причиной — поступлением в верхние горизонты земной коры высокотемпературного эндогенного флюида. Согласно его расчетам, в Долине Гейзеров поступление такого «эндогенного пара» с теплосодержанием 700—800 кал/г измеряется величиной 40 кг/с, что составляет около 25% общей массы термальных вод.

Следовательно, возникает определенное противоречие между данными по изотопии воды, свидетельствующими о существенном преобладании в составе гидротерм метеорных вод, и тепловыми параметрами геотермальных месторождений, для формирования которых требуются значительные количества высокотемпературного глубинного флюида. Выход может быть найден, если допустить, как это делали Г. Банвелл [Banwell, 1963], В. В. Аверьев (1966) и Д. Уайт в своих последних работах [White, 1967], что большая часть этого глубинного флюида имеет не ювенильное (мантийное), а метаморфогенное (коровое) происхождение. Действительно, даже вода, выделяющаяся из магмы, строго говоря, может оказаться не ювенильной, а метеорной по первоначальному происхождению, так как расплав, попав в зону с высоким водяным давлением, сначала поглощает какое-то количество воды, а позднее при кристаллизации магмы выделяет ее. В то же время изотопные соотношения самой воды и особенно отдельных растворенных в ней компонентов свидетельствуют о возможном участии в составе определенных типов терм областей активного вулканизма и некоторых количеств ювенильной воды.

Отсутствие единого взгляда на генезис воды вулканогенных областей определяет и различные подходы к оценке ее взаимосвязей с проявлениями вулканизма. Некоторые исследователи считают, что разные типы термальных вод формируются в определенных геохимических и геотермальных условиях, характеризующих различные геолого-структурные обстановки [Пийп, 1937; Иванов, 1960, 1966, 1976; Басков, Суриков, 1975; Мархинин, Стратула, 1977; Allen, Day, 1935; Barth, 1950; Matsubaya e. a., 1973; и др.]. Так, согласно В. В. Иванову, термы Камчатки формируются независимо друг от друга в специфических для каждого типа условиях. В восточной вулканической зоне, где находятся почти все действующие вулканы, в сфере влияния очагов возникают сероводородно- и азотно-углекислые термы, а вне их влияния — азотные. В Срединном хребте, где вулканическая деятельность, проявляющаяся в четвертичное время, сейчас угасает, в результате термометаморфизма горных пород формируются углекислые воды. В осадочных толщах, содержащих органическое вещество, в ходе биохимических процессов образуются метановые и азотно-метановые термы.

Почти с тех же позиций закономерности распространения и особенности формирования термальных вод были рассмотрены коллективом авторов в наиболее крупном обобщении по гидрогеологии Камчатки, Курильских и Командорских островов [Гидрогеология СССР, т. XXIX, 1972]. К этому была приложена гидрохимическая карта масштаба 1 : 2 500 000, составленная Г. А. Голевой, на которой показан сходный с упомянутым выше характер распределения основных типов термальных и холодных минеральных вод этого региона.

В противоположность изложенным взглядам существуют представления о геологическом единстве разнообразных типов гидротерм вулканических областей. Сторонники этой точки зрения полагают, что все химические типы гидротерм образуются в результате дифференциации первичного восходящего высокотемпературного хлоридно-натриевого флюида. Они не усматривают в распространении различных терм никаких региональных закономерностей, кроме приуроченности всех их вод к активным вулканическим очагам. Эти представления высказал в своей ранней работе Д. Уайт [White, 1957], а затем они развивались в трудах В. В. Аверьева (1961), С. С. Сидорова (1966), С. И. Набоко (1974), А. В. Зо-

това, Р. И. Ткаченко (1974) и других исследователей. Особенно активно отстаивает эти взгляды Г. Ф. Пилипенко (1971, 1974), показавшая на примере кальдеры Узон, что здесь на сравнительно небольшой площади разгружаются аналоги всех известных высокотемпературных гидротермальных систем областей активного вулканизма. По ее мнению, это свидетельствует о генетической связи всех встреченных здесь химических типов воды с одними и теми же глубинными перегретыми хлоридно-натриевыми термами. Однако этот пример, на наш взгляд, говорит, скорее, о площадном совмещении на этой площади двух генетически различных типов терм сероводородно- и азотно-углекислых, которое иногда отмечается в областях активного вулканизма.

Наиболее отчетливо разобщенность обстановок формирования различных генетических типов терм проявляется на территории Исландии, где имеется свыше 600 термальных источников. Их первое полное описание приведено в обширной монографии Т. Барта [Barth, 1950]. В последние годы отдельные черты гидрогеологии и гидрогеохимии Исландии рассматривались в работах не только исландских, но и советских исследователей [Sigvaldason, 1966; Arnorsson, 1974; Arnason, 1976; Fridleifsson, 1976; Arnorsson e. a., 1974; Кононов, Поляк, 1977; Кононов, 1978, 1979].

8.2.2. Генезис растворенного вещества

Многие исследователи (Б. И. Пийп, Г. М. Власов, Д. С. Коржинский, С. И. Набоко, Л. М. Лебедев, Г. А. Арсанова, Х. Накамура, К. Маеда, Д. Уайт в ранних работах и др.) полагают, что гидротермальные растворы формируются под активным воздействием магматических очагов — как коровых, так и уходящих корнями в верхние слои мантии. В последнем случае в результате дегазации подкоровой базальтоидной магмы в гидросферу может поступать ювенильное вещество. Выделяющиеся из мантии газоводные растворы, называемые еще и интрателлурическими, выносят также и металлы, образующие рудные скопления. Восходящие ювенильные растворы, достигая вадозных вод, обусловливают, как считает Д. С. Коржинский (1953), их ионный и газовый состав, агрессивность и высокую температуру.

Несколько с иных позиций рассматривают этот вопрос А. А. Маракушев и Л. Л. Перчук (1974). Они основываются на представлении о наличии в глубинных геосферах плотных соединений щелочных металлов с водородом (ионных гидридов) и другими летучими компонентами. Последние при тектонических дислокациях и связанном с ними снижении давления разлагаются. Образуются восходящие потоки газов, которые первоначально имеют восстановительный характер, но по мере подъема окисляются с образованием воды и углекислоты, выделяя энергию, необходимую для развития магматизма и метаморфизма.

Вероятно, с твердыми и летучими продуктами в верхние слои литосферы поступает какая-то часть ювенильных компонентов. Различные периоды вулканической деятельности, как считают С. И. Набоко (1959), О. Н. Толстихин (1962), Х. Накамура (1958), характеризуются разной интенсивностью и составом эксгаляций и, соответственно, определенным составом разгружающихся терм.

В отличие от них В. В. Иванов (1960) связывал наблюдающееся разнообразие состава термальных вод не с различными стадиями вулканической деятельности, а с процессами химической дифференциации вулканических газов, проходящих через подземные воды. Этим же процессам отводят большую роль японские исследователи при рассмотрении вопросов происхождения газов гидротерм в вулканических районах. Е. К. Мархинин (1967), подсчитав среднюю долю хлора в составе магматических газов, сольфатар и термальных вод Курильских островов и полагая, что

хлор ювенилен, пришел к выводу, что количество ювенильной воды в составе терм не превышает 5%. Против гипотезы о формировании перегретых хлоридных натриевых вод областей современного вулканизма как результате растворения ювенильных эманаций в метеорных водах выступила Г. А. Арсанова (1974). Основываясь на высоком содержании редких щелочей и характерном для хлоридных натриевых терм отношений Li : : Rb : Cs = 100: 13 : 14, она рассматривает гидротермы этого типа как малоизмененные эндогенные флюиды.

В статье Х. Накамуры (1958), посвященной термальным полям Японии, также развиваются взгляды о весьма большой роли ювенильных магматических вод в питании термальных вулканических областей. Весь хлор в этих термах, по мнению автора, имеет магматическое происхождение. В работах 50-х годов Д. Уайт [White, 1957] также высказал представления о магматическом (ювенильном) происхождении соединений хлоридов термальных вод вулканических областей. Однако в последние годы он признал возможность образования таких вод также и в результате седиментационных процессов и выщелачивания вмещающих пород [White, 1967, 1969].

А. Эллис и В. Махон [Ellis, Mahon, 1977] в известных экспериментальных исследованиях по взаимодействию вод и пород показали, что состав природных термальных вод может определяться перераспределением элементов в процессе гидротермального изменения горных пород при температурах 150—600°С и давлениях до $1{,}5 \cdot 10^8$ Па. Общая характеристика вод, по их мнению, является функцией как температуры, так и состава вмещающих пород. Как отмечает А. Эллис (1970), тот тип воды, который обычно относят к магматическому и образование которого связывают с отделением водной фазы от расплавленных или частично раскристаллизованных пород при высокой температуре, может также получиться в результате взаимодействия воды и твердых фаз при более низких температурах.

На важное значение процессов выщелачивания гидротермами металлов и металлоидов из вмещающих пород указывала и Г. А. Голева (1974, 1977). Однако, изучая закономерности их рассеяния и накопления в областях современной вулканической деятельности, она пришла к выводу о тесной пространственной и генетической связи с молодыми и активными магматическими очагами ряда элементов, и в первую очередь As, Hg, F, B. Действительно, трудно иногда объяснить только выщелачиванием состав гидротермальных систем и необходимо в ряде случаев допустить привнос извне таких элементов, как Cl, B, Br, J, Cs, а также NH_4, Li, As, Sb и CO_2. Эти элементы могут поступать с вулканическими эманациями, причем, согласно Д. Уайту [White, 1970], в высокотемпературных вулканических эманациях при низких давлениях преобладают летучие галоидные кислоты, а при высоких — щелочные галоидные соединения, возможно сопровождаемые некоторым количеством HCl. Окончательный состав достигается при поступлении вулканических эманаций, взаимодействии вод и пород, а иногда при участии погребенных морских вод и рассолов.

В последние годы для генетических целей стали широко пользоваться изотопной меткой, которая позволяет делать наиболее обоснованные заключения о происхождении некоторых содержащихся в породах термальных водах и газах элементов. С помощью изотопных отношений удалось показать поступление мантийных эманаций в определенные типы гидротерм [Мамырин и др., 1969; Толстихин и др., 1972; Каменский и др., 1976; Басков, Суриков, 1975; Kononov, Polak, 1976] и вынести суждение о происхождении источника рудного вещества в гидротермальных растворах.

Таким образом, говоря о генезисе гидротермальных растворов как самой воды, так и растворенного в ней вещества, нельзя не согласиться

с Д. Уайтом и К. Б. Краускопфом, которые выделяли в их составе ювенильную, магматическую, метаморфогенную, захороненную и метеорную составляющие. В зависимости от условий формирования гидротерм соотношение вод и растворенного вещества того или иного генезиса в их составе меняется (причем одни составляющие могут вообще отсутствовать, а другие резко преобладать). Как показал В. И. Смирнов (1976), относительная роль этих различных источников растворенного в гидротермах вещества меняется в ходе геологической истории развития земной коры.

Соотношение между количествами элементов, поступающих из различных источников в разных гидротермальных системах, остается неизученным. Если же судить по объему гидротермально измененных пород, то роль последних по сравнению с эндогенными источниками представляется более предпочтительной. Так, в результате бурения на гидротермальных системах Камчатки, Курил, Новой Зеландии, Исландии, Японии, США был получен ценный материал по гидротермальному минералообразованию в зонах циркуляции современных гидротерм. Благодаря этим исследованиям были установлены главнейшие закономерности возникновения (при воздействии на породы термальных вод) зон аргиллитизации и пропилитизации и показана корреляция этих зон с вертикальной гидрогеохимической зональностью. Дальнейшие исследования детализировали общую картину и выявили большое разнообразие процессов вторичного преобразования горных пород в очагах разгрузки термальных вод [Набоко, 1959, 1963, 1974; Карпов, 1976; Трухин, Петрова, 1976].

На участках, испытывающих влияние аномально высоких для данных глубин температур, за счет повышения растворимости пород и выделения метаморфогенных газов в гидросферу поступает довольно значительное дополнительное количество вещества. К примеру, гидротермами Долины Гейзеров на Камчатке с общим дебитом 270 кг/с за все время существования (~10 тыс. лет), если считать дебит и состав гидротерм постоянными, было вынесено на дневную поверхность около 100 млн. т различных элементов (табл. 8.7).

Расчет выноса некоторых элементов гидротермальными растворами из вмещающих пород был сделан А. Эллисом и У. Махоном [Ellis, Mahon, 1977] на месторождении Вайракей. Зная содержание рассматриваемых элементов в водах и породах, они подсчитали, какой объем риолитов

Таблица 8.7

Вынос вещества из пород литосферы гидротермами Долины Гейзеров *

Компонент	Содержание в гидротермах ($C_ж$), мг/кг	Содержание в парогазовых струях ($C_{пг}$), мг/кг	$\frac{C_{пг}}{C_ж}$	Вынос элементов на дневную поверхность ($\times 10^4$ кг)	
				за год	за 10 тыс. лет
Cl	860,0	3,0	0,004	543,1	$5 \cdot 10^6$
S	50,0	958,9	19	243,1	$2 \cdot 10^6$
C	26,6	923,2	35	205,5	$2 \cdot 10^6$
Na	597,0	13,5	0,02	380,8	$4 \cdot 10^6$
K	60,0	0,75	0,01	3,9	$4 \cdot 10^4$
Mg	3,7	2,4	0,65	2,9	$3 \cdot 10^4$
Ca	25,6	4,0	0,15	17,1	$2 \cdot 10^5$
F	1,0	10,0	10,0	2,4	$2 \cdot 10^4$
I	1,2	0,062	0,05	0,8	$1 \cdot 10^4$
Br	2,5	0,026	0,01	1,6	$2 \cdot 10^4$
Si	133,0	2,9	0,02	84,6	$1 \cdot 10^6$
Сумма . . .	1760,6	1918,74	—	1484,8	$1{,}4 \cdot 10^7$

* По данным В. И. Кононова (1965).

Таблица 8.8

Вынос гидротермами химических элементов из вмещающих пород на месторождении Вайракей *

Компонент	Вынос элементов, кг/год	Предел концентрации элементов в вулканических породах, мг/кг	Требуемый объем породы, км³/год	Компонент	Вынос элементов, мг/кг	Предел концентрации элементов в вулканических породах, мг/кг	Требуемый объем породы, км³/год
Cl	$2 \cdot 10^7$	200—1000	0,01—0,05	Li	$15 \cdot 10^4$	20—80	0,001—0,004
B	$1 \cdot 10^6$	10—25	0,02—0,05	Cs	$2{,}5 \cdot 10^4$	0,5—2	0,005—0,02
F	$8 \cdot 10^4$	100—400	0,0001—0,0004	As	$6 \cdot 10^4$	2—5	0,007—0,002

* По данным А. Эллиса и У. Махона [Ellis, Mahon, 1977].

и андезитов выщелачивается за год для обеспечения такого химического выноса (табл. 8.8). За 10 тыс. лет гидротермальному выщелачиванию должно было подвергнуться около 500 км³ пород. Однако учитывая, что растворением и выщелачиванием охвачена не вся порода, а только ее трещиноватая часть, объем этого блока надо существенно увеличить. В приведенных подсчетах из общего количества элементов, поступивших в гидротермы из пород литосферы, следовало бы исключить какую-то их часть, привнесенную глубинным флюидом и магмой, в случае, если она формируется в верхних слоях мантии.

Масштаб выноса минерального вещества на разных стадиях вулканической деятельности можно проиллюстрировать следующими примерами. Во время извержения вулкана Безымянный в марте 1956 г. на дневную поверхность было выброшено большое количество пирокластических продуктов, которые, по подсчетам Н. И. Товаровой (1958), изучавшей химический состав водных вытяжек из пеплов, содержали $17{,}8 \cdot 10^6$ т легкорастворимых веществ. При этом в кульминационной фазе извержения было выброшено также огромное количество летучих. В их составе помимо паров воды содержались в больших количествах соединения серы, углерода и галогенов.

При извержении Ключевского вулкана столб пара диаметром 0,3—0,5 км поднимался над кратером на высоту более 10 км. По оценке Б. И. Пийпа (1956), во время извержения в 1945 г. в течение 10 ч было выброшено газа (с учетом его адиабатического расширения) в пересчете на объем жидкой воды около 27 млн. м³, или 2,7 млн. т/ч.

В межэруптивный период вулканической деятельности в кальдерах, кратерах, на склонах вулканов выделяются эксгаляции из глубинных магматических очагов. Вместе с тем газы начинают выделяться и на поверхности из лавовых и агломератовых потоков, оторвавшихся от выводного канала. Если в момент пароксизма точный состав эксгаляций установить не удается, то в перерыве между извержениями за составом фумарол ведутся постоянные наблюдения. Установлено, что в широком диапазоне температур (от 800 до 100°С) в парах воды в летучем состоянии переносятся галоидные и сернистые соединения щелочных и щелочноземельных металлов, железа, алюминия и многих тяжелых металлов.

В 1963 г. Е. А. Вакин, И. Т. Кирсанов и Б. Г. Поляк непосредственными измерениями определили дебит газопаровых струй в нижнем кратере Мутновского вулкана в 252 т/ч. По данным этих же исследователей, в год с газами выносятся десятки тысяч тонн минеральных компонентов, в том числе: около 30 тыс. т С, 5 тыс. т Cl, и 2,5 тыс. т S. Из остальных элементов на дневную поверхность поступает: Ca — 200 т, Na — 30, Mg — 15, Fe — 9, F — 8 и K — 4 т.

На сольфатарных полях вулкана Менделеева (по данным С. И. Набоко и Е. П. Рябичкиной) за год парогазовыми смесями выносится Ca — 86 т, H_2SiO_3 — 20, Mg — 13, K — 20, Fe^{2+}—13 и других элементов — всего 153 т. В месте выхода струй откладывается также элементарная сера. Породы на этих участках обеднены Ca, Mg, Na, K и превращены в каолиниты и опалы.

Значительное количество эксгаляций выделяется из лав и агломератовых потоков, находящихся на дневной поверхности. Активно действующие фумаролы возникали на агломератовых потоках при взаимодействии горячих пирокластических образований с атмосферными осадками, грунтовыми водами и отчасти воздухом. В результате часть летучих галоидных, сернистых и прочих соединений разнообразных петрогенных и рудных элементов выносилась с парами воды и газами в атмосферу, а часть — в виде возгонов — покрывала поверхность вулканического пепла и крупных глыб. На огромном агломератовом потоке «Долины десяти тысяч дымов», возникшем при извержении вулкана Катмай в 1912 г., в течение многих лет идет активная фумарольная деятельность. В 1919 г. общий объем паров воды и газов, выделившихся из агломератового потока, достиг 800 км³, а объем только массы кислых газов составил $2{,}26 \cdot 10^3$ м³ (CO_2—800 м³, HCl — 960, HF — 260 и H_2S — 240 м³). Температура фумарол на потоке в 1919 г. была от 650 до 100°C. В возгонках фумарол обнаружены разнообразные сульфаты, хлориды, фториды и сера. Химическими анализами установлены Pb, Zn, Mo, Cu, As, Sb, Ag, Ni, Co, Tl, Bi, Se, Te [Allen, Zies, 1923; Fenner, 1923].

В конечном счете почти вся масса элементов, источником которых служит магма, поступает в подземную гидросферу. Трудно сказать, на какой именно стадии вулканической деятельности выносится их основная часть, так как продолжительность извержений и межпароксизмальной стадии активности у каждого вулкана различна. Так или иначе, количество вещества, поступающего из магмы в подземные воды, как было показано, довольно велико; однако не следует забывать, что формирование самой магмы происходит при тесном взаимодействии с породами и летучими литосферы. Сопоставляя результаты геохимических наблюдений на участках искусственно созданных очагов тепла и в районах современного вулканизма [Кононов, 1965], можно прийти к выводу, что сходные термодинамические условия в верхних горизонтах земной коры, независимо от того, обусловлены они внедрением магмы или нет, порождают примерно однотипные ассоциации газов. В зонах с одинаковыми термодинамическими условиями должны проявляться и общие закономерности распределения и миграции элементов в водной среде. Специфика же состава гидротерм, формирующихся на том или ином участке земной коры, определяется в основном особенностями химического состава пород литосферы — основного источника минерального вещества и газов в воде, а также стадией взаимодействия воды с горными породами (см. гл. 4).

8.2.3. Возможный состав возрожденных и ювенильных вод

Наиболее достоверные данные о составе ювенильных и возрожденных вод, по-видимому, могут быть получены в «стерильных» водовмещающих базальтовых толщах. Самый удобный регион для их изучения — Исландия, структура которой рассечена Срединной неовулканической (рифтовой) зоной. Характерная черта гидротерм Исландии — их низкая общая минерализация, которая колеблется в среднем от 150 до 1500 мг/л. Несколько выше она в кислых сульфатных поверхностных водах высокотемпературных областей (до 5000 мг/л). Исключение составляют хлоридные натриевые минерализованные воды береговых терм мы-

са Рейкьянес, но их состав и соленость обусловлены подмешиванием современных морских вод [Кононов, 1979].

Содержания главных анионов (HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, F^-) в гидротермах Исландии определяются географическими и геологическими особенностями острова. Сульфат-ион преобладает, как правило, над другими анионами в конденсатах естественных паров струй термальных областей Срединной зоны. Его появление,— скорее всего, результат окисления глубинного сероводорода, что хорошо согласуется с изотопным составом серы гидротерм.

Хлор-ион в подземных водах Исландии, как правило, содержится в чрезвычайно низких концентрациях, что объясняется его незначительным содержанием в базальтах. Лишь в некоторых источниках, находящихся поблизости от береговой линии, он может преобладать в анионном составе как холодных, так и горячих вод. В большинстве скважин, вскрывших высокотемпературные гидротермальные системы, во влажном паре преобладают анионы HCO_3^- и HS^-. Низкое содержание хлора в исландских азотно-углекислых и водородных термах противоречит распространенным представлениям о том, что он является типичным компонентом глубинных флюидов [Иванов, 1960; Арсанова, 1974; и др.].

Среди катионов в гидротермах доминирует Na^+. Содержание в водах K^+ примерно на порядок ниже. Концентрации Mg^{2+} обычно очень невелики и достигают максимальных значений в конденсатах парогазовых струй водородного типа.

Отличительная особенность исландских терм — очень высокое содержание кремнезема (до 1000 мг/л). В приповерхностной зоне очагов разгрузки вследствие парообразования, дегазации и охлаждения вод нарушаются химические равновесия и первоначальный глубинный состав гидротерм существенно видоизменяется. Вода с температурой 250°С при давлении в 1 атм переходит в пароводяную смесь с температурой 100°, содержащую 70,3% воды и 29,7% пара. Пар отделяется вместе с CO_2 и H_2S, а концентрация солей в водной фазе на изливе из скважины возрастает. Чтобы реставрировать глубинный состав гидротерм, необходим количественный учет всех компонентов системы вода — пар — газ.

Результаты изучения химического состава термальных вод, пара, газа и конденсата в 14 пароводяных скважинах хорошо исследованных гидротермальных систем Исландии (Рейкьянеса, Свартсенги, Несьявеллира и Наумафьядля) позволили рассчитать глубинный состав термальных вод в них [Arnorsson e. a., 1978]. Расчеты производились с учетом температуры, определенной с помощью Si-термометра (из равновесия с кварцем), и из предположения об одном цикле адиабатического вскипания гидротерм.

Установлено, что основными компонентами глубинного раствора Наумафьядля являются Na^+, K^+, HS^-, $NaSO_4^-$, SO_4^{2-}, HCO_3^-, $H_3SiO_4^-$, а также недиссоциированные формы кремниевой и угольной кислот.

Состав пароводяной смеси рассматриваемого месторождения на выходе гидросульфидно-кремнистый натриевый:

$$pH9{,}2\ H_4SiO_4 0{,}63\ M_{1,5}\ \frac{H_3SiO_4\ 41 HS\ 26 SO_4\ 23 Cl\ 5 HCO_3\ 4 F1}{Na90\ K9\ Ca1}, \qquad (8.1)$$

а на глубине (рассчитанный) гидросульфидный натриевый:

$$pH7{,}5\ H_4SiO_4\ 0{,}85 M_{1,4}\ \frac{HS\ 50 HCO_3\ 17 SO_4\ 11 Cl\ 8 NaSO_4\ 7 H_3SiO_4\ 5 F2}{Na91\ K9} \qquad (8.2)$$

Такой маломинерализованный высокотемпературный флюид гидросульфидно-кремнистого натриевого состава и характерен, по-видимому,

для глубинных частей базальтового разреза областей современного вулканизма с океаническим типом земной коры.[1].

При взаимодействии воды с гранитами в условиях высоких температур формируются также кремнисто-натриевые растворы, на что указывают экспериментальные данные [Хитаров, 1957]. В районах активного вулканизма с корой континентального и субконтинентального типов, значительную часть разреза которой составляют вулканогенно-осадочные породы часто с морским солевым комплексом, состав глубинных флюидов иной. Здесь он обычно характеризуется высоким содержанием хлора, углекислоты, кремнекислоты и щелочей [Ellis, Mahon, 1977, Пампура, 1977]. По-видимому, хлор поступает из зон ультраметаморфизма осадочных пород морского генезиса.

Коротко остановимся на признаках ювенильного питания современных гидротермальных систем. Как уже отмечалось, основными показателями глубинного (в том числе ювенильного) питания гидротерм являются данные о тепловом балансе рассматриваемых систем, изотопном составе содержащихся в гидротермах компонентов (H, S, He, Ar, Sr и др.) и ионно-солевом составе вод.

Анализ характера и величины природных термопроявлений приводит к заключению, что нагревание гидротермальных систем может быть обусловлено: 1) региональным тепловым потоком; 2) внедрением магматического расплава в водоносную систему или подстилающие водоупорные слои; 3) поступлением высокотемпературного глубинного газо-пароводяного флюида. Анализируя в каждом конкретном случае природу теплового потока, можно рассчитать влияние глубинных источников тепла и судить о возможном участии ювенильных растворов в питании гидротерм (см. «Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология»).

Роль изотопного состава элементов в определении генетического облика подземных вод, включая гидротермы. рассмотрена в книге «Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды...» Поэтому здесь остановимся только на ионно-солевом составе вод.

Выше было показано, что макрокомпоненты химического состава гидротерм не дают однозначных свидетельств отсутствия или участия в их формировании ювенильной составляющей. Однако многие полагают, что ювенильные растворы должны характеризоваться повышенными содержаниями Li, Hg, Sb, Rn и других компонентов. Магматическими считаются также Cl, B, F, K, Rb, Cs. Действительно, повышенные концентрации хлора, редких щелочей и многих металлов в термальных водах пространственно и генетически приурочены к районам тектонической активизации и современного вулканизма, а также к участкам срединно-океанических хребтов с наиболее интенсивными тепловыми потоками. Однако состав вод, формирующихся, как считается, под влиянием вулканических или магматических процессов, может быть легко объяснен и простым механизмом взаимодействия вод и вмещающих пород в условиях высоких температур. Это было убедительно показано экспериментальными исследованиями А. Эллиса и У. Махона, а также В. В. Иванова, В. И. Кононова, Е. А. Баскова, С. Н. Сурикова и др. С этими же процессами могут быть связаны и повышенные содержания рудообразующих компонентов в хлоридных натриевых рассолах Солтон-Си и Красного моря.

Приуроченность повышенных концентраций отдельных элементов к зонам глубинных разломов континентов и океанического дна может быть объяснена как поступлением глубинных магматических флюидов, так и циркуляцией и разгрузкой здесь хлоридных термальных рассолов морского генезиса, которые приобрели свою металлоносность в результате взаимодействия с вмещающими породами.

[1] Эта точка зрения разделяется не всеми исследователями. (*Прим. отв. ред.*).

По мнению некоторых исследователей, определенные отношения Li : Rb : Cs, K : Rb, K : Cs и другие в высокотемпературных парогидротермах могут свидетельствовать об эндогенном генезисе редких щелочей. Заметим, однако, что такие характеристические коэффициенты были выведены лишь для хлоридных натриевых терм и не подходят для других типов термальных вод.

Для выявления источника ювенильного питания современных гидротермальных систем необходимо использование всех названных показателей в комплексе. В каждом конкретном случае надо учитывать гидрогеологические условия и тепловые параметры рассматриваемой системы, изучить изотопный состав всех упомянутых выше компонентов, провести балансовые подсчеты поступающих и выносимых гидротермами химических элементов. Только тогда можно сделать обоснованный вывод о генезисе термальных вод и растворенных в них веществ.

8.3. ПРОИСХОЖДЕНИЕ «МОРСКИХ» ТЕРМ

В настоящем разделе рассмотрены особенности формирования термальных растворов, в составе которых присутствует в том или ином количестве морская вода. По условиям разгрузки в этом типе терм можно выделить две разновидности — береговые и субаквальные.

8.3.1. Береговые «морские» термы

В районах современного вулканизма в непосредственной близости от береговой линии часто разгружаются своеобразные высокоминерализованные хлоридные кальциево-натриевые термы. Абсолютные отметки источников превышают уровень моря на первые десятки метров, достигая иногда 100—150 м. Основная масса рассматриваемых береговых терм находится в Тихоокеанской и Средиземноморской вулканических провинциях.

Выходы береговых терм приурочены к самым разнообразным геологическим формациям, но тем не менее почти все они имеют сходный ионный состав. В то же время газовый их состав может быть самым разнообразным: углекислым, азотно-углекислым или азотным [Кононов, Ткаченко, 1974]. Непременным условием возникновения терм этого типа является наличие крупных зон тектонического дробления, секущих морское дно и имеющих наземное продолжение. Внедрение современных морских вод в береговую зону в общем случае происходит тогда, когда в гидродинамической системе давление столба морской воды не уравновешивается давлением столба подземных вод суши. Кроме того, иногда причиной такого внедрения может быть аномально высокий прогрев недр береговой части гидродинамической системы, свойственный как раз областям современного вулканизма.

Примером береговых терм такого типа являются исландские рассолы мыса Рейкьянес (табл. 8.9), которые отличаются высокой минерализацией (до 52 г/кг) и хлоридным натриевым составом. По сравнению с морской водой в этих гидротермах значительно ниже концентрация ионов SO_4 и Mg, выше — H_2SiO_3, K, Ca, HCO_3, CO_3, а в приповерхностной зоне — также Cl и Na. Содержания As, Mn, Sr, Li, B соответствуют их концентрации в морской воде и значительно выше, чем в других термальных водах Исландии.

Для термальных рассолов Рейкьянеса характерен сравнительно высокий газовый фактор (ниже уровня вскипания и дегазации содержание газа составляет 1900—2600 мг/кг). В отличие от других высокотемпературных гидротермальных систем Срединной неовулканической зоны, в

Местоположение терм	Год отбора пробы	Глубина отбора пробы, м	T°, C		pH/°C
			изм.	рассч. по Si-геотермометру	Eh/25°C
«Морской гейзер»	1972	Пов.	100	—	5,35/20 / —
Источник *	1971—1972	»	99	259	6,2/99 / +0,02
Скв. 2 (ср. из 17 ан.)*	1971—1972	300	—	226	5,2/221 / +0,13
Скв. 8 (ср. из 11 ан.)*	1971—1972	1754	292	274	6,1/292
Скв. 7 *	1971—1972	59	10	—	—

Местоположение терм	Год отбора пробы	Глубина отбора пробы, м	T°,C		pH/°C
			изм.	рассч. по Si-геотермометру	Eh/25°C
«Морской гейзер»	1972	пов.	100	—	5,35/20 / —
Источник *	1971—1972	»	99	259	6,2/99 / +0,02
Скв. 2 (ср. из 17 ан.)*	1971—1972	300	—	226	5,2/221 / +0,13
Скв. 8 (ср. из 11 ан.)*	1971—1972	1754	292	274	6,1/292
Скв. 7 *	1971—1972	59	10	—	—

* По данным С. Бьёрнссона и др. [Björnsson e. a., 1972].

газах которых значительную долю составляет водород, в газовом составе гидротерм Рейкьянеса резко преобладает CO_2 (до 94%), а остальные компоненты составляют единицы (N_2) или десятые доли процента (H_2S, H_2, Ar, CH_4).

Выходы термальных рассолов расположены на крайней юго-западной оконечности мыса Рейкьянес (рис. 8.1). Здесь в 1200 м от береговой линии на высоте 10—14 м над уровнем моря на площади около 1 км^2 наблюдается все многообразие термопроявлений, отмечающих разгрузку высокотемпературных гидротермальных систем — поля гидротермально измененных, местами горячих пород, участки с активной фумарольной и сольфатарной деятельностью, грязевые котлы, кипящие высокоминерализованные источники, выходящие на площадках, сложенных гейзеритом, и, наконец, удивительный гейзер, выбрасывающий почти морскую воду.

Естественный расход термальных рассолов не превышал 20 кг/с. После бурения восьми скважин глубиной от 300 до 1750 м, давших самоизлив, расход гидротерм увеличился в несколько раз, а в ближайшее время предполагается довести эксплуатационный расход до 410 кг/с.

Таблица 8.9

ных вод мыса Рейкьянес

Содержание компонентов, мг/кг												
Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Li^+	Cl^-	SO_4^{2-}	S^{2-}	HCO_3^-	F^-	Br^-	H_2SiO_3	H_3BO_3
14 373	1520	2287	96	3,0	27729	159,0	—	2,4	0,4	101,0	78,0	53,5
14 325	1670	2260	123	—	29100	206,0	0,2	—	0,2	—	706,6	68,7
10 440	1382	1812	8	—	20745	72	50,9	—	0,2	—	485,8	66,4
9 610	1348	1530	16	—	19260	30,8	45,3	—	0,1	—	826,2	—
3 150	200	66		—	4170	276,0	—	—	—	—	3,9	—

Общая карбонатность $HCO_3+CO_3+CO_2$	М, мг/кг	Характерные отношения		Формула химического состава
		$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{Na}{K}$	
—	46 397	274,5	9,5	$M_{46,4}\frac{Cl99}{Na79Ca15K5Mg1}$
5,0	52 160	—	8,6	$M_{52,2}\frac{Cl99}{Na79Ca14K6Mg1}$
2650	34 550	—	7,6	$M_{34,5}\frac{Cl99}{Na78Ca16K6}$
1926	32 400	—	7,1	$M_{32,4}\frac{Cl99}{Na79Ca14K7}$
—	9 716	—	15,8	$M_{9,7}\frac{Cl95SO_45}{Na94K4Ca2}$

В гидрогеологическом отношении рассматриваемый район относится к краевой части наложенного вулканического супербассейна Срединной зоны [Кононов, 1978]. В его разрезе вскрыто скважинами около двадцати водоносных горизонтов — главным образом внутри базальтовой толщи. На глубине 900—1100 м обнаружена 200-метровая пачка лавовых прослоев, которая предохраняет нижнюю часть гидротермальной системы от поступлений сверху более холодных вод. Поэтому гидротермальная система Рейкьянес имеет своеобразную грушевидную форму (рис. 8.2). Согласно данным электроразведки и бурения, а также балансовым расчетам содержаний K^+ в воде и породах [Björnsson e. a., 1972], гидротермальная система Рейкьянес занимает в пределах гиалокластитового комплекса около 1 км³, а в базальтовой толще — примерно в 4 раза больше. Снизу ее ограничивают водоупорные зеленосланцевые амфиболитовые породы, сквозь которые возможна восходящая миграция надкритических эндогенных флюидов лишь по узкой зоне глубинного разлома.

В верхней части гидротермальная система взаимодействует с окружающими холодными инфильтрогенными и морскими водами, от которых

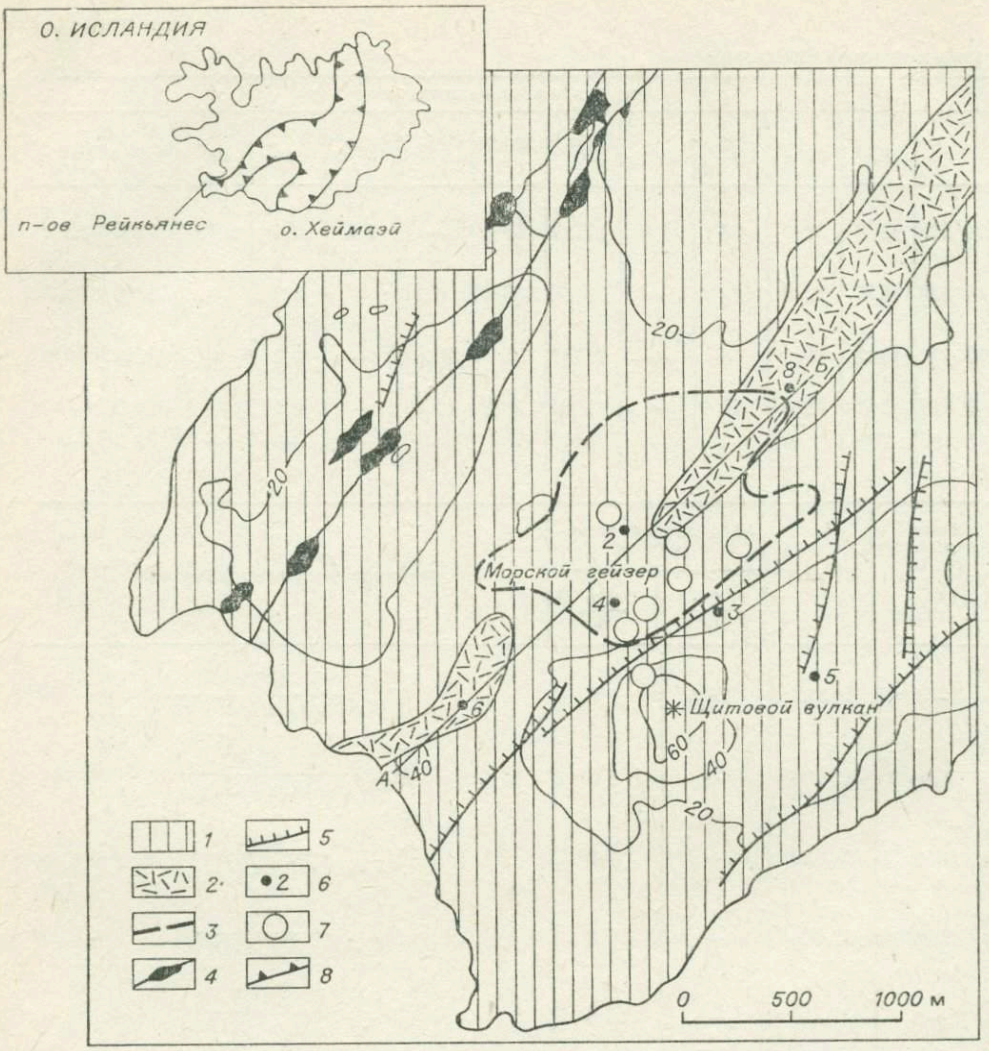


Рис. 8.1. Геологическая карта мыса Рейкьянес [Tomasson, Kristmannsdottir, 1972]
1 — постгляциальные базальтовые лавы щитовых вулканов и эруптивных трещин; *2* — палагонитовые брекчии, туфы, пиллоу-лавы; *3* — граница месторождения термальных вод, проведенная по контуру зоны с $\rho_к = 3$ Ом·м [Björnsson e. a., 1972]; *4* — эруптивные трещины; *5* — сбросы; *6* — скважина и ее номер; *7* — термальные источники и фумаролы; *8* — граница Срединной неовулканической зоны.

она стремится изолироваться отложениями минеральных новообразований, выпадающих на границах разных геохимических сред. О тесной гидравлической связи гидротерм мыса Рейкьянес и современного океана говорят колебания уровня воды в скважинах вблизи береговой линии, отражающие (с определенным запаздыванием) подъем и понижение уровня моря во время приливов и отливов.

В районе мыса Рейкьянес существуют специфические условия, под влиянием которых морские воды проникают примерно на 20 км в глубь его. Это происходит вследствие их фильтрации на глубину до 2600 м по трещинным системам, секущим морское дно и краевую часть мыса. Здесь эти воды смешиваются с маломинерализованными инфильтрационными водами и глубинным высокотемпературным магматическим флюидом. Судя по химическому составу парогидротерм Исландии [Кононов, Поляк, 1977], минерализация глубинного флюида также весьма незначительна.

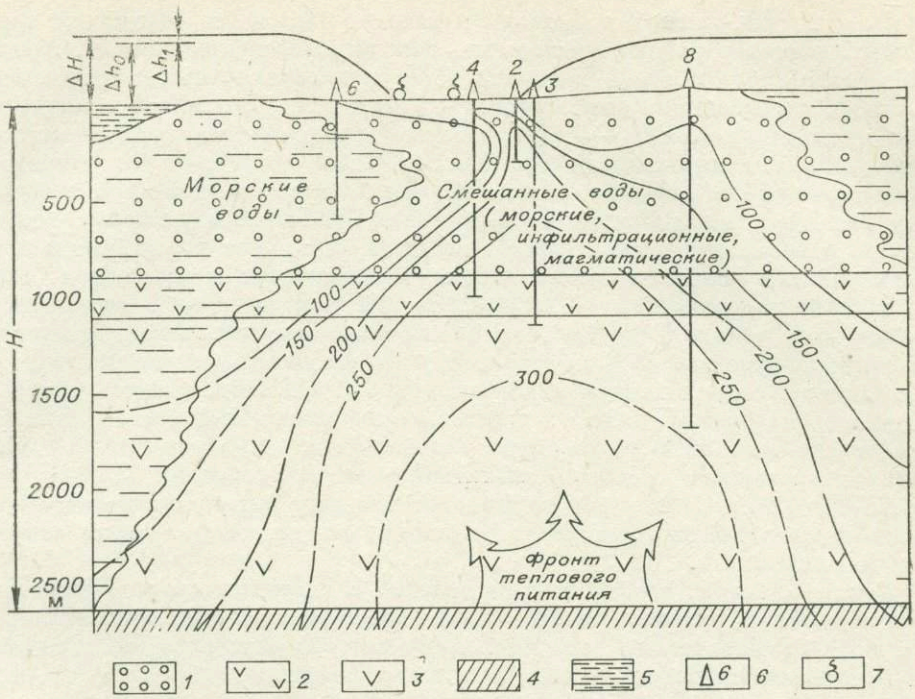


Рис. 8.2. Схема формирования береговых терм мыса Рейкьянес.

1 — гиалокластитовая формация (брекчии, туфы, туфогенные осадки, прослои базальтов); *2, 3* — базальтовая формация (переслаивание лавовых потоков с туфогенными осадками), имеющая в кровле слабопроницаемый слой (*2*); *4* — кровля слоя (*3*) (зеленосланцевые амфиболитовые слабопроницаемые породы); *5* — океан; *6* — скважина и ее номер; *7* —термальные источники.

В результате разбавления, последующих процессов выщелачивания вмещающих пород и выпаривания минерализация и плотность смешанных вод возрастают (особенно в верхних горизонтах). Все же в целом они ниже, чем у морских вод. Поэтому для уравновешивания столба морской воды с большей минерализацией и меньшей температурой требуется более высокий столб смешанных вод.

Расчеты показывают [Кононов, 1979], что тепловой очаг на мысе Рейкьянес, уменьшая вязкость и объемный вес подземных вод, вызывает подъем их уровня в пределах термоаномалии («термоартезианский напор»). Появление в верхней зоне паровой фазы и прорыв ее на дневную поверхность, так же как и вывод парогидротерм скважинами, активизируют динамичность не только самого геотермального месторождения, но и окружающих его холодных водных масс. Вокруг очага разгрузки гидротерм возникает депрессионная воронка. Дефицит давлений в геотермальном месторождении на глубине 1700 м по сравнению с окружающими его водами составляет $1 \cdot 10^6$ Па [Tomasson, Kristmannsdottir, 1972]. Поэтому здесь создаются условия для поступления в гидротермальную систему вод различного генезиса, в том числе современных морских, инфильтрационных и магматических.

Формирование химического состава рассматриваемых рассолов обусловлено тектонической раздробленностью пород, проявлениями магматизма и высокой температурой недр, а также процессами фильтрационного массопереноса — смешением вод различного генезиса (в том числе поступлением в рассол эндогенного флюида), взаимодействием рассола с окружающими породами и его ретроградным кипением в приповерхностной зоне.

Рассмотрим, какие же воды и в каких соотношениях формируют термальный рассол в районе Рейкьянеса, исходя из определенного Б. Арнасоном изотопного состава водорода (δD) в поверхностных водах мыса ($-48‰$), в омывающих его морских водах ($+1{,}5‰$), а также в эксгаляциях вулкана Сюртсей ($-55‰$), которые можно считать представительными для магматических вод [Arnason, 1976]. В отличие от большинства геотермальных систем мира, в воде которых отношение дейтерия к водороду различно, но совпадает со значением D/H в поверхностных водах данного района, термальный рассол на мысе Рейкьянес формируется при явном участии изотопно более тяжелых современных морских вод. Так как в этом рассоле $\delta D = -21{,}3‰$, то его формирование, по мнению Б. Арнасона, можно было бы объяснить смешением 54% инфильтрационной метеорной воды с 46% морской. Однако изотопный состав некоторых компонентов, содержащихся в исландских гидротермах, свидетельствует об участии в формировании этих рассолов магматической составляющей. В частности участие в формировании рассолов мантийного флюида доказывается изотопным составом содержащегося в них гелия ($He^3/He^4 = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$). Такой порядок величины этого отношения, отличающий и другие гидротермальные системы Исландии, характеризует гелий современной мантии.

Таким образом, геохимические данные свидетельствуют об участии в формировании рассолов мыса Рейкьянес не только морских и метеорных, но и магматических вод. Поскольку из тепловых расчетов следует, что доля магматического флюида должна составлять около 25%, то, исходя только из этой цифры и величины δD в водах различного генезиса, нетрудно подсчитать, что термальный рассол мыса Рейкьянес содержит 18% инфильтрогенных (метеорных) и 57% морских вод.

Смешение морских, магматических и метеорных вод, происходящее в результате фильтрационного (диффузионно-конвективного) массопереноса, приводит к появлению своеобразного состава гидротерм на мысе Рейкьянес. Этот состав претерпевает дальнейшие изменения при взаимодействии рассола с окружающими породами, а также при дегазации кипящего рассола и его концентрировании в очаге разгрузки.

Основные изменения в солевом составе морских вод происходят при их внедрении в высоконагретые породы гиалокластовой и базальтовой толщ. Здесь ярко проявляется термометаморфизация морских вод, которая выражается в уменьшении содержания в них сульфата магния и замещении части натрия кальцием (см. табл. 8.9). Растворимость $CaSO_4$ с ростом температуры выше 40° уменьшается. Поэтому при нагревании морской воды достигается ее насыщение сульфатом Ca. В результате происходит осаждение ангидрита, значительные количества которого встречены в верхних горизонтах разреза примерно до глубины 600 м.

Одновременно с садкой ангидрита происходит взаимодействие нагретых морских вод с вмещающими породами, что приводит к постоянному пополнению растворов ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Кальций поступает в раствор при выщелачивании метасоматического кальцита и плагиоклазов вулканогенных пород.

Относительно повышенная карбонатность гидротермально измененных пород наблюдается до глубины 600 м. Особенно много кальцита встречается в самых верхних горизонтах, где происходит вскипание рассола. Здесь растворимость кальцита уменьшается вследствие увеличения pH вод при их дегазации.

Большая часть магния также уходит из раствора в процессе доломитизации карбонатов, в результате вхождения Mg в кристаллическую решетку смешаннослойных глинистых минералов гидротермального происхождения и при процессах метасоматоза, сопровождающих высокотемпературное взаимодействие рассолов с кальцийсодержащими силикатами.

Содержания Na^+ и K^+ в гидротермальном рассоле обусловлены интенсивностью ионного обмена между твердой и жидкой фазами и зависят от температуры, минералогического состава пород и количества растворенного в водах Ca^{2+}.

Большое содержание кремнезема в термальном рассоле на мысе Рейкьянес обусловлено выщелачиванием силикатных минералов под воздействием высокой температуры (>200°С), а также наличием в составе раствора электролитов, ускоряющих этот процесс.

Дж. Бишофом и У. Сейфридом [Bischoff, Seyfried, 1978] установлено, что без взаимодействия с породами, только за счет интенсивного нагревания морской воды от 25 до 350° (при $P = 500$ бар) в ее составе происходят заметные изменения. Если содержания Na, K, и Cl остаются практически прежними, то концентрации Ca, Mg и SO_4 снижаются вследствие кристаллизации ангидрита и осаждения $Mg(OH)\cdot nMgSO_4\cdot n - 2H_2O$ ($3 \leqslant n \leqslant 5$). Одновременно повышается кислотность морской воды (pH уменьшается от 7,3 до 2,5), что обусловлено осаждением $Mg(OH)\cdot nMgSO_4\cdot n - 2H_2O$ и в меньшей степени окислением растворенного в воде органического вещества. Такое изменение свойств морской воды при нагревании делает ее средой, способной активно выщелачивать тяжелые металлы из базальтов.

Наконец, формирование состава термальных рассолов мыса Рейкьянес обусловлено их выпариванием при кипении в очаге разгрузки. В результате в приповерхностной зоне содержания Cl и Na оказались в 1,4 раза выше, чем в морских водах. Увеличиваются также содержания и других компонентов, и общая минерализация рассола возрастает до 52 г/л. Процесс ретроградного кипения растворов наблюдается и в других гидротермальных системах мира, например на Камчатке в кальдере Узон, где он описан Г. Ф. Пилипенко (1971).

8.3.2. Субаквальные термальные рассолы

Своеобразные выходы терм в субаквальных условиях отмечаются в районах, характеризующихся современным вулканизмом и развитием крупных разрывных нарушений. Наиболее благоприятны для их проявления гидрогеологические условия рифтовых долин срединно-океанических хребтов. Здесь их склоны сложены вулканогенно-осадочными и вулканогенными толщами мощностью до 2—4 км, в которых возможна трещинная или пластово-трещинная циркуляция современных морских вод. Такие же воды должны заключаться и в лавах, слагающих другие вулканические сооружения — цепи и массивы, которые возвышаются на океаническом дне (Гавайский хребет, вулканическая цепь Императорских гор и др.).

О подводной гидротермальной деятельности свидетельствуют как косвенные данные (измерения теплового потока и геохимические исследования донных осадков), так и непосредственные наблюдения с помощью батискафов. Так, разгрузка термальных источников на морском дне была обнаружена между побережьем Эквадора и Галапагосскими островами, где найден своеобразный периодически действующий источник — «гейзер» на дне океана, выбрасывающий под давлением $3\cdot10^7$ Па воду с температурой 200°. Подводная геотермальная активность обнаружена и в северной части Калифорнийского залива, где в 400 м от берега на глубине 30 м выходит источник с давлением воды $4\cdot10^5$ Па и температурой 102°С. Анализ химического состава калифорнийских подводных терм показал, что по ионному составу они хлоридные натриевые с минерализацией около 19 г/л и содержат среди газов главным образом CH_4 (51,4 об. %) и N_2 (44 об. %), а также повышенные по отношению к воде океана количества Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr, и Ni [Vidal e. a., 1978].

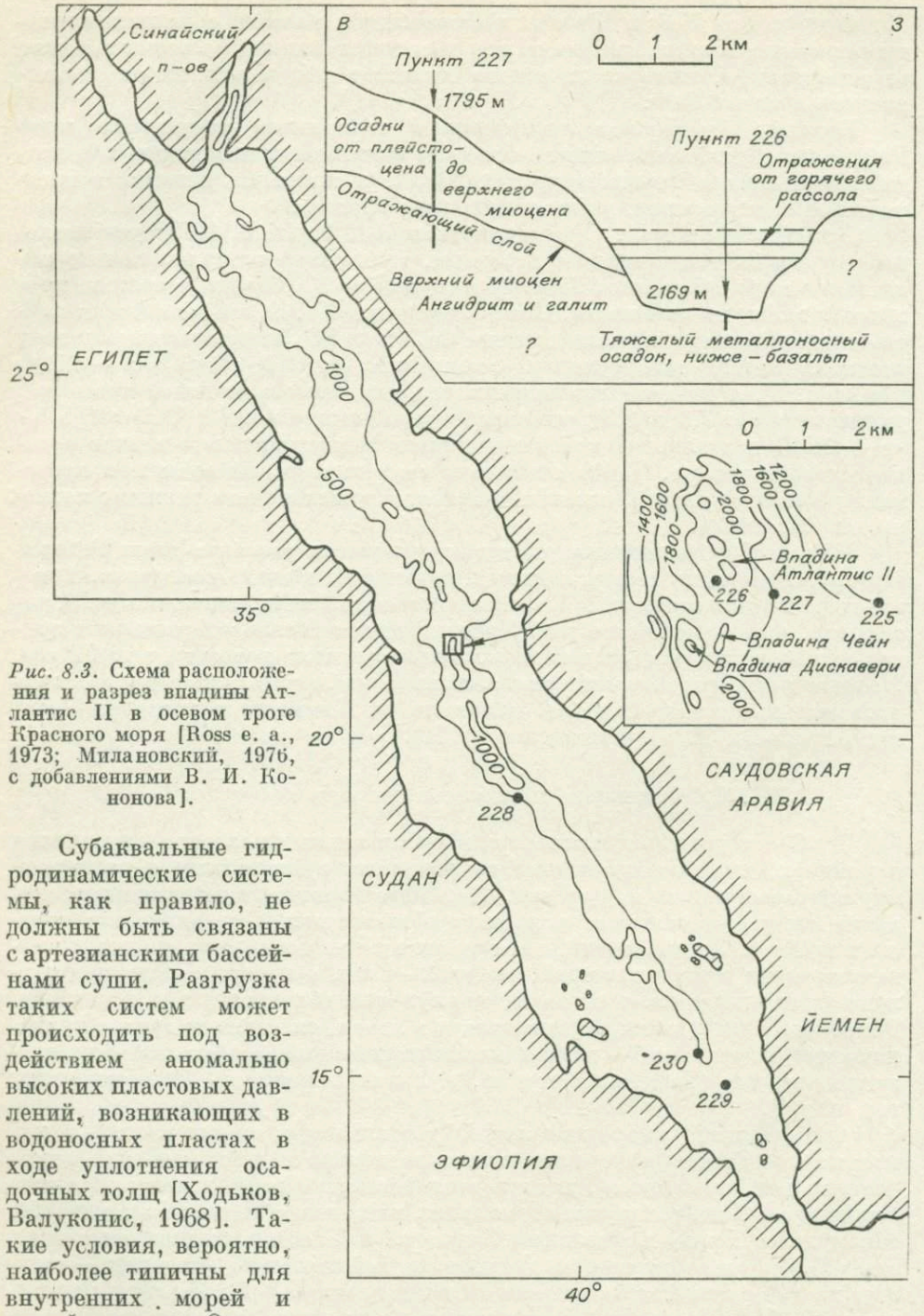


Рис. 8.3. Схема расположения и разрез впадины Атлантис II в осевом троге Красного моря [Ross e. a., 1973; Милановский, 1976, с добавлениями В. И. Кононова].

Субаквальные гидродинамические системы, как правило, не должны быть связаны с артезианскими бассейнами суши. Разгрузка таких систем может происходить под воздействием аномально высоких пластовых давлений, возникающих в водоносных пластах в ходе уплотнения осадочных толщ [Ходьков, Валуконис, 1968]. Такие условия, вероятно, наиболее типичны для внутренних морей и шельфовых зон. Однако в центральных частях океанов и прежде всего в разломных зонах океанических рифтов миграция вод должна быть вызвана главным образом геотермальной активностью. Эта активность выражается в подводном вулканизме, сопровождающемся внедрением в верхние части океанической коры магматических тел, и в восходящих потоках глубинных газопаровых эманаций, приводящих к возникновению в природных гидродинамических системах «термоартезианского напора», а также явлений «сифона» и «газ-лифта».

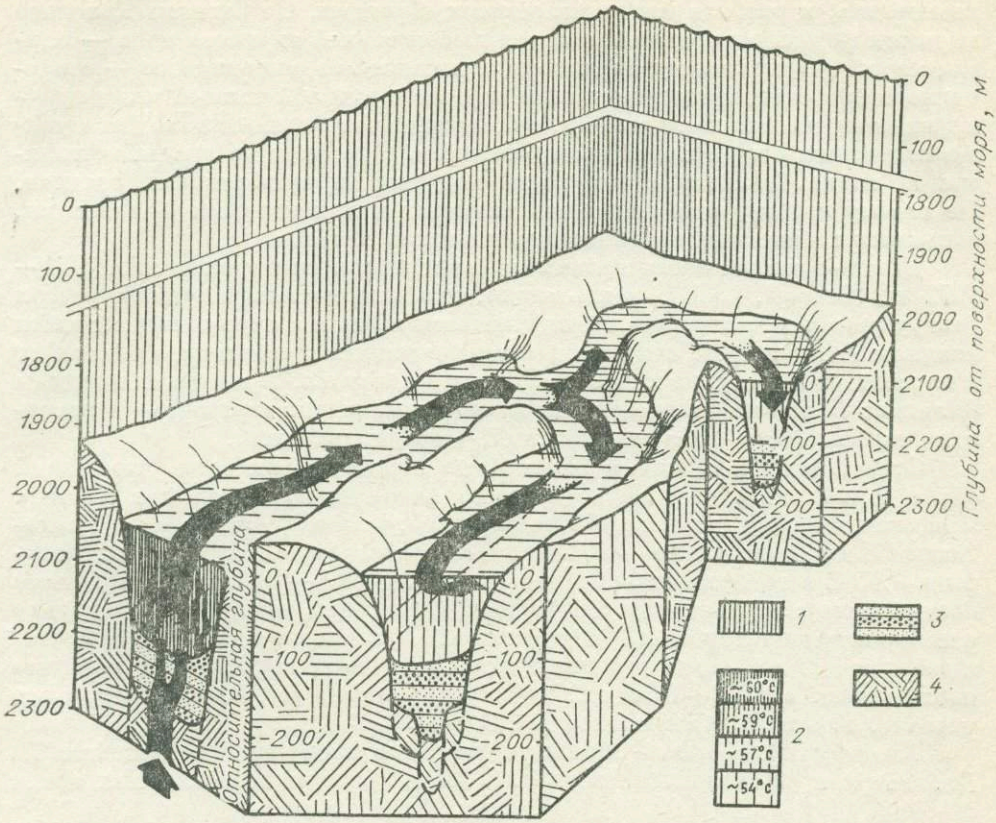


Рис. 8.4. Конвективные течения термальных рассолов во впадине Атлантис II [Shoell, 1976].

1 — морская вода; *2* — рассолы с различной температурой; *3* — металлоносные осадки; *4* — океанические осадки и базальты.

В районах, где в верхней части геологического разреза морского дна присутствуют мощные соленосные отложения и отмечается высокая геотермальная активность, связанная с современным рифтогенезом, формируются своеобразные высококонцентрированные термальные подводные рассолы. Примером их являются интереснейшие рассолы Красного моря, которые мы рассмотрим несколько подробнее.

В нескольких впадинах центрального трога Красного моря придонная вода отличается крайне высокой минерализацией (до 257 г/кг) и повышенной температурой. Это впадины Суанин, Нереус и хорошо изученные в последние годы Атлантис II, Дискавери и Чейн [Современное гидротермальное рудоотложение, 1974]. На дне этих впадин лежат современные осадки, обогащенные тяжелыми металлами до такой степени, что их называют рудоносными. Суммарная площадь трех последних впадин, согласно К. Эмери и др. (1974), в пределах изобаты 2000 м составляет около 70 км^2, т. е. 0,016% общей площади Красного моря, а их объем — около 0,003% его общего объема (рис. 8.3 и 8.4). Наиболее изучена сейчас впадина Атлантис II, которая имеет глубину 2170 м и мощность слоя осадков до 50 м.

Геологическое строение дна Красного моря в районе впадин определяется наличием под современными донными осадками эвапоритовой формации миоценового возраста, которая представлена солями и ангидритами, включающими сланцы с прослоями водоносных песков и кон-

гломератов, и разбита многочисленными сбросами. По берегам Красного моря эта формация представлена трапповой серией верхнего мела — олигоцена и перекрывается аденскими вулканитами миоценового — современного возраста. Непосредственно под эвапоритовой толщей между двумя клиновидными, по-видимому, гранитоидными блоками находится толща излившихся в рифтовой зоне базальтов. Бурением во впадине Атлантис II такие базальты обнаружены под пачкой четвертичных осадков. По своему составу они оказались типичными толеитовыми базальтами, сходными с таковыми срединно-океанических хребтов.

Детальными геотермическими наблюдениями, проведенными в 1971—1972 гг. [Schoell, 1976], установлено, что высокотемпературный рассол разгружается и полностью перемешивается лишь в северо-западной части впадины Атлантис II, откуда он распространяется по всему ее бассейну и перетекает в соседние впадины Чейн и Дискавери. В пределах впадины Атлантис II можно выделить два термических слоя: верхний — в интервале глубин 2009—2035 м и нижний — до дна впадины.

Сделанные М. Шоеллом балансовые подсчеты показали, что общий объем термального рассола во впадине Атлантис II составляет 2,6 км^3. При этом на долю нижнего, более горячего, конвекционного слоя приходится 1,8 км^3, а верхнего — 0,8 км^3. Чтобы обеспечивался рост температуры в 0,75°С в год, что наблюдалось в период 1965—1972 гг., необходимо поступление в эту впадину $8{,}4 \cdot 10^7$ кал/с, т. е. надо допустить разгрузку рассола с температурой 210° и дебитом 400 л/с или же с температурой 105° и дебитом 800 л/с. При скорости нагревания рассола 0,29°С в год, что наблюдалось в 1972—1977 гг., дебит глубинного высокотемпературного рассола, вероятно, уменьшится в 2,6 раза.

Химический состав термальных рассолов во впадинах Атлантис II, Дискавери и Чейн показан в табл. 8.10. По содержанию главных ионов

Таблица 8.10

Химический состав термальных рассолов впадин Красного моря, г/кг *

Компонент	Атлантис II	Дискавери	Чейн	Вода океана
Na^+	92,60	93,05	24,0	10,76
K^+	1,87	2,14	0,78	0,39
Ca^{2+}	5,15	5,12	1,18	0,41
Mg^{2+}	0,76	0,81	1,42	1,29
Sr^{2+}	0,04	0,04	0,01	0,08
Cl^-	156,03	155,3	41,9	19,35
Br^-	0,13	0,12	0,08	0,066
SO_4^{2-}	0,84	0,70	2,81	2,71
HCO_3^-	0,14	0,03	—	0,72
Si	0,03	0,003	—	0,004
Fe	0,08	0,003	—	0,00002
Mn	0,08	0,05	0,005	0,00001
Zn	0,005	0,0008	—	0,000005
Cu	0,0003	0,0001	—	0,00001
Co	0,0002	0,0001	—	—
Pb	0,0006	0,0002	—	0,000004
Ni	—	0,0003	—	0,0000001
Соленость	257,76	257,37	72,19	35,71
Температура, °С	56,5	44,7	29,1	—
Плотность	1,178	1,183	—	1,03

* По К. Эмери и др. (1974).

термальные рассолы отличаются от обычной морской воды. Они обогащены хлоридом натрия и характеризуются также высоким отношением кальция к хлору. Красноморские термальные рассолы отличаются относительно высокими содержаниями калия, железа, марганца, цинка и других элементов. В них отсутствует кислород, а количество H_2S довольно незначительно, т. е. для этих рассолов характерна восстановительная обстановка формирования с Eh = —100 мВ и pH около 5. Содержания магния и сульфата оказались пониженными, что объясняется процессами, сходными с рассмотренными ранее для рассолов мыса Рейкьянес. Кроме того, при формировании красноморских рассолов большую роль играет органическое вещество осадков (которое восстанавливает сульфат-ион при повышенных температурах с выпадением из рассола сульфидов) и особенно присутствие в разрезе толщ галита и гипса. Обогащение термальных рассолов Na, Ca, Li, Sr и другими микроэлементами обусловлено, по-видимому, растворением эвапоритовых минералов. Хлоридные натриевые рассолы легко растворяют содержащиеся в осадочных породах Pb, Ag, Cu, Cd, Zn, образуя хлоридные комплексы, которые могут быть устойчивыми при высоких температурах даже в присутствии сульфида. При образовании сульфидных и твердых окисных фаз эти металлы осаждаются. Повышение концентраций железа и марганца в рассоле также может быть объяснено извлечением их из вмещающих пород, выпаданием в осадок $Fe(OH)_3$, $FeCO_3$ и $MnCO_3$, затем повторным растворением этих новообразований, что приводит к обогащению Fe и Mn нижнего конвекционного слоя.

Общее количество руды в верхних 10 м осадков во впадине Атлантис II составляет около 83 млн. т. Ниже залегают также рудоносные осадки, мощность которых колеблется от 20 до 100 м. В придонных осадках выделяются слои железистого монтмориллонита, аморфного гетита, сульфидов, мангансидерита, ангидрита и манганита с содержанием окислов железа до 67%, марганца до 35,5%, цинка до 12%, меди до 4,5%.

Формирование рассолов Красного моря трактуется по-разному. Однако все многочисленные гипотезы можно разделить на три основные группы, исходя из интерпретации генезиса воды, солей и металлов, а также тепла. Согласно одной из точек зрения, рассолы образовались при почти полном выпаривании вод Красного моря во время его изоляции и падения уровня в период вюрмской гляциоэвстатической регрессии. Однако эвапоритизация этих вод, как отмечает Х. Крейг (1974), должна была бы привести к уменьшению величины отношения к хлору содержаний высокорастворимых ионов калия, магния и брома, чего не наблюдается. Не объясняются в этом случае и источники тепла

В другую группу можно объединить несколько гипотез, согласно которым формирование термальных рассолов происходит в результате циркуляции по глубинным разломам и излияния на морское дно вод различного генезиса, изменивших свой химический состав в процессе растворения и выщелачивания эвапоритов и переслаивающихся с ними глинистых сланцев. Повышенная температура рассолов в этом случае объясняется в основном за счет съема части регионального кондуктивного теплового потока.

Различия в гипотезах этой группы сводятся к генезису вод, формирующих термальный рассол. Так, С. И. Смирнов (1971) и Н. А. Маринов [Ткаченко и др., 1978] считают, что это — воды закрытых нефте- и газоносных структур. Р. Брукс и др. (1974) пришли к выводу, что значительную роль в формировании рассолов должна играть вода, освобождающаяся при дегидратации гипса (из 1 м³ гипса может выделиться 0,486 м³ воды). По мнению Х. Крейга (1974), рассолы возникли за счет близповерхностных морских вод. Свою модель Х. Крейг обосновывает данными по содержанию в рассолах дейтерия и тяжелого изотопа кислорода, значения которых оказались такими же, как и у морской воды с соленостью 38,2‰ в районе Аден-

ского порога ($\delta O^{18} = 1{,}21‰$, $\delta D = 7{,}5‰$). Х. Крейг допускает, что морская вода из этого района просачивается по глубинным разломам в земную кору, нагреваясь по пути за счет регионального кондуктивного теплового потока. Растворяя имеющиеся в разрезе эвапориты и пройдя в течение нескольких тысяч лет путь длиной до 1000 км, термальные рассолы разгружаются в упомянутых впадинах Красного моря.

Третья группа гипотез допускает активное участие магматического тепла и вещества в формировании красноморских рассолов. Как отмечают К. Эмери и др. (1974), подземные воды, формирующие термальные рассолы, заимствовали свои главные компоненты и микроэлементы из вмещающих пород. Просачиваясь к телам недавно внедрившихся и еще не остывших базальтов, они могли насыщаться дополнительными соединениями, содержащимися в магматических эманациях. В результате дополнительного прогрева плотность рассолов несколько уменьшилась, что обусловило их восходящее движение и истечение на дно впадины Атлантис II. Эту точку зрения в той или иной мере поддерживают Г. С. Дзоценидзе, Р. И. Ткаченко, Г. Н. Батурин, Дж. Купер, Дж. Ричардс, Дж. Луптон и др.

Таким образом, можно прийти к выводу, что в формировании химического состава термальных рассолов Красного моря принимают участие современные морские воды (о чем свидетельствуют данные по изотопному составу содержащихся в них водорода, кислорода и серы). Эти воды погружаются на флангах активной рифтовой зоны в эвапоритовую толщу, где и обогащаются макро- и микроэлементами. К морским могут подмешиваться воды седиментационного и дегидратационного происхождения, а также высокотемпературный магматический флюид. О поступлении последнего, помимо гелиевой метки ($He^3/He^4 = 1{,}34 \cdot 10^{-5}$ [Lupton e. a., 1977]), свидетельствуют особенности гидродинамики рассолов и геотемпературные условия.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В. В. Условия разгрузки Паужетских гидротерм на юге Камчатки.— Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19, с. 80—99.

Аверьев В. В. О соотношении между гидротермальной и магматической деятельностью.— В кн.: Материалы ко второму Всесоюзному вулканологическому совещанию. Владивосток, 1964, с. 251—253.

Аверьев В. В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью.— В кн.: Современный вулканизм. Т. 1. М., Наука, 1966, с. 118—128.

Арсанова Г. И. Щелочные элементы в гидротермах Узона.— В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974, с. 195—201.

Басков Е. А., Суриков С. Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М.: Недра, 1975. 172 с.

Брукс Р., Каплан И., Питерсон М. Микроэлементы термальных рассолов и иловых вод Красного моря.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М.: Мир, 1974, с. 76—95.

Гидрогеология СССР. Т. XXIX. Камчатка, Курильские и Командорские острова/Под ред. Г. А. Голевой. М.: Недра, 1972. 364 с.

Голева Г. А. Металлоносность гидротерм областей активного вулканизма.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 77—81.

Голева Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977, 216 с.

Зеленов К. К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 216 с.

Зотов А. В., Ткаченко Р. И. Алехинские источники на о. Кунашир как пример образования «щелочных» гидротерм путем нейтрализации первичных кислых растворов.— В кн.: Гидротермальные рудообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 52—57.

Иванов В. В. Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока СССР.— В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М.: Наука, 1960, с. 171—260.

Иванов В. В. О роли подземных вод в газо-гидротермальной деятельности областей современного вулканизма.— В кн.: Современный вулканизм. Т. 1. М.: Наука, 1966, с. 174—185.

Иванов В. В. Камчатско-Курильская складчатая область.— В кн.: Гидрогеология СССР. Сводный том. Вып. 1. М.: Недра, 1976, с. 320—359.

Иванов В. В., Кононов В. И. Проблемы генезиса терм регионов активного вулканизма.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1977, № 11, с. 131—143.

Ильин В. А. Исследование энергетического баланса современных гидротермальных систем. М.: Наука, 1977. 105 с.

Каменский И. Л., Лобков В. А., Прасолов Э. М., Бескровный Н. С., Кудрявцева Е. И., Ануфриев Г. С., Павлов В. П. Компоненты верхней мантии Земли в газах Камчатки.— Геохимия, 1976, № 5, с. 682—695.

Карпов Г. А. Экспериментальные исследования минералообразования в геотермальных скважинах. М.: Наука, 1976. 171 с.

Киссин И. Г., Пахомов С. И. О влиянии повышенных температур на формирование ионного и газового состава глубинных хлоридных натриево-кальциевых вод.— В кн.: Материалы научного семинара по проблемам формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М.: ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 57—64.

Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М.: Наука, 1965. 147 с.

Кононов В. И. Гидрогеология Исландии.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1978, № 4, с. 128—143.

Кононов В. И. Термальные рассолы Рейкьянес в рифтовой зоне Исландии.— Изв. АН СССР. Серия геол., 1979, № 5, с. 138—151.

Кононов В. И., Поляк Б. Г. Гидротермальная активность Исландии.— В кн.: Исландия и срединно-океанический хребет. Глубинное строение, сейсмичность и геотермальная активность. М.: Наука, 1977, с. 7—82.

Кононов В. И., Ткаченко Р. И. Береговые термы и особенности их формирования.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 38—46.

Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 332—452.

Краускопф К. Б. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам.— В кн.: Геохимические исследования. М.: ИЛ, 1961, с. 333—357.

Крейг Х. Геохимия и происхождение термальных рассолов Красного моря.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М.: Мир, 1974, с. 96—140.

Мамырин Б. А., Толстихин И. Н., Ануфриев Г. С., Каменский И. Л. Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах.— Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 5, с. 1197—1199.

Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. 4. М.: Наука, 1974, с. 102—130.

Мархинин Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967. 255 с.

Мархинин Е. К., Стратула Д. С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 209 с.

Милановский Е. Е. Рифтовые зоны континентов. М.: Недра, 1976. 278 с.

Набоко С. И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 304 с.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.

Набоко С. И. Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974. 264 с.

Накамура Х. О региональных свойствах горячих источников Японии. I. Горячие источники молодых вулканических зон Тигаку дзасси. М., 1958, с. 1—14.

Пампура В. Д. Минералообразование в гидротермальных системах. М.: Наука, 1977. 202 с.

Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1937. 268 с.

Пийп Б. И. Ключевская сопка и ее извержения в 1944—1945 гг. и в прошлом.— Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, 1956, вып. 11, 311 с.

Пилипенко Г. Ф. Гидрофизическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке. В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 229—238.

Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая характеристика Узонской термоаномалии.— В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974, с. 83—109.

Поляк Б. Г. Геотермические особенности областей современного вулканизма (на примере Камчатки). М.: Наука, 1966. 178 с.

Сидоров С. С. Термальные воды Курильских островов.— В кн.: Современный вулканизм. Т. 1. М.: Наука, 1966, с. 211—218.

Смирнов В. И. Эволюция источников минерального вещества эндогенных рудных

месторождений в истории развития земной коры.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 5—11.
Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1971. 214 с.
Современное гидротермальное рудоотложение/Под ред. Э. Дегенса и Д. Росса. М.: Мир, 1974. 279 с.
Сугробов В. М. Химический состав термальных вод, вскрываемых скважинами.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, с. 64—75.
Ткаченко Р. И. Минеральные и термальные подземные воды.— В кн.: Гидрогеология Азии: М.: Недра, 1974, с. 480—518.
Ткаченко Р. И., Флеров Л. И., Маринов Н. А. Минеральные и термальные подземные воды.— В кн.: Гидрогеология Африки. М.: Недра, 1978, с. 288—331.
Товарова Н. И. О выносе водорастворимых веществ из пирокластики вулкана Безымянного.— Геохимия, 1958, № 7, с. 686—687.
Толстихин О. Н. Некоторые вопросы формирования ювенильных вод складчатых областей.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. Вып. 10, 1962, с. 3—16.
Толстихин И. Н., Мамырин Б. А., Басков Е. А., Каменский И. Л., Ануфриев Г. С., Суриков С. Н. Изотопы гелия в газах термальных источников Курило-Камчатской вулканической области.— В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 405—414.
Трухин Ю. П., Петрова В. В. Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976. 178 с.
Уайт Д. Е., Уоринг Дж. А. Вулканические эманации.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 9—48.
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.
Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 216 с.
Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 219 с.
Эллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Мир, 1965, с. 167—179.
Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 389—427.
Эмери К., Хант Дж., Хейс Э. Общий обзор проблемы термальных рассолов и рудных осадков Красного моря.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М.: Мир, 1974, с. 7—26.
Allen E. T., Day L. Hot springs of the Yellowston National Park.— Carnegie Inst. Washington, publ. 466, 1935. 525 p.
Allen E. T., Zies E. G. A Chemical ctudy of the fumaroles the Katmat region.—Nat. Geogr. Soc. Contr. Techn. Pap., 1923, v. 1, N 2.
Arnason B. Groundwater systems in Iceland traced by deuterium.— Reykjavik, Prenstmithjan Leifur H. F., 1976. 236 p.
Arnorsson S. The composition of the thermal fluids in Iceland and thermal activity.— Geodynamics in Iceland and the North Atlantic Area. Dordrecht — Holland: D. Reidel Publ. comp., 1974.
Arnorsson S., Kononov V. I., Polak B. G. The geochemical features of Iceland hydrotherms.— Geochem. Intern., v. 11, 1974, p. 1224—1240.
Arnorsson S., Grönvold K., Sigurdsson S. Aquifer chemistry of hign-temperature geothermal systems in Iceland.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 523—536.
Banwell G. J. Earth's thermal energy from the Crust. Introduction. Pt. I.— New Zeeland J. Geol. and Geophys., 1963, v. 6, N 1, p. 52—69.
Barth T. E. W. Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland.— Carnegie Inst. Washington, Publ., 1950, N 587, 174 p.
Bishoff J. L., Seyfried W. E. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 to 350° C.— Am. J. Sci., 1978, v. 278, N 6, p. 838—860.
Björnsson S., Arnorsson S., Tomasson J. Economic evoluation of Reykjanes thermal brine area, Iceland.— Bul. assoc.— Petrol. geologists, 1972, v. 56, N 12, p. 2380—2391
Craig H., Boato G., White D. E. Isotopic geochemistry of thermal water.— In: Proc. Second Conf. on Nuclear Processes on Geologic Setting. 1956, p. 29—38.
Ellis A. J., Mahon W. A. J. Chemistry and Geothermal System. N. Y.: Academic Press, 1977, p. 1—385.
Fenner C. N. The origin and mode of emplacement of the great deposit of the valley of ten thousand smokes.— Nat. Geogr. Soc. Contr. Techn. Pap., 1923, v. 1, N 1, p. 29—38.
Fridleifsson I. B. Lithology and structure of geothermal reservoir rocks in Iceland.— In: Proc. Second UN Symposium on the development and use of geothermal resources. San Francisco, 1976, p. 371—376.

Koga A., Noda T. Hot brine in Dallol (depression of Danakil, Ephyopia).— Balneol. Soc. Jap., 1974, N 25, N 1, p. 1—11.
Kononov V. I., Polak B. G. Indicators of Abyssal heat recent hydrothermal phenomena. Proc. heat recharde of recent hydrothermal phenomena. Proc. Second UN Symposium on the development and use of geothermal resources. San Francisco, 1976, p. 767—773.
Lupton J. E., Weiss R. F., Craig H. Mantle helium in the Red Sea brines.— Nature, 1977, v. 266, N 5599, p. 244—246.
Matsubaya O., Sakai H., Kusachi I., Satake H. Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems.— Geochim. J., 1973, v. 7, p. 123—157.
Nakamura H., Maeda K. Thermal waters and hydrothermal activities in Arima Hot Spring area, Hyogo prefecture.— Bul. Geol. Surv. Jap., 1961, v. 12, N 7, p. 1—9.
Ross D. A. e. a. Red Sea drillings.— Sci., 1973, v. 179, N 4071.
Schoell M. Heating and convection within the Atlantic II deep geothermal system of the Red sea. San Francisco, 1976, p. 583—590.
Sigvaldasson G. E. Chemistry of thermal waters and gases in Iceland.— Bul. volcanol., 1966, v. 29, p. 589—604.
Sigvaldasson G. E., Guellar G. Geochemistry of the Ahuachapan thermal area, El Salvador, Central America.— Geothermics, 1970, v. 2, pt. 2, spec. iss. 2, p. 1392—1399.
Tomasson J., Kristmannsdottir H. High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland.— Contr. Mineral. and Petrol., 1972, v. 36, N 2, p. 123—134.
Vidal V. M. V., Vidal F. V., Isaacs J. P., Young D. R. Coastal submarine hydrothermal activity of northern baja, California.— Geophys. Res., 1978, N 4, p. 1757—1774.
Waring G. A. Thermal springs of the Unated States and other countries of the world. A summary.— Geol. Surv. Prof. Paper, 492, 1965. 382 p.
White D. E. Thermal waters of volcanic origin.— Bul. Geol. Soc. Amer., 1957, v. 68, N 12, p. 1637—1657.
White D. E. Some principles of geyser activity, mainly from Steamboat springs, Nevada.— Amer. J. Sci., 1967, v. 265, N 8, p. 641—684.
White D. E. Thermal and Mineral waters of the United States.— Brief review of possible origins. Proc. of Symp. 11 Report of Twenty-Third Session. Prague, 1969, p. 269—287.
White D. E. Geochemistry applied to the discovery, evoluation and exploitation of geothermal energy resources.— Geothermics, 1970, spec. issue 2, v. 1, p. 58—80.
White D. E., Muffler L. J. P., Truesdell A. H. Vapour-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems.— Econ. Geol., 1971, v. 66, N 1, p. 75—97.

9. ГИДРОГЕОХИМИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Углубление исследований в связи с разработкой вопросов генезиса месторождений полезных ископаемых и совершенствованием методов их поисков обусловило интенсивное изучение гидрогеохимических особенностей как процессов рудо- и нефтеобразования, так и самих месторождений. Это способствовало обособлению гидрогеохимии месторождений полезных ископаемых в самостоятельное научное направление, которое рассматривает закономерности формирования химического состава подземных вод и его эволюцию в пределах площадей распространения месторождений. Особое внимание в рамках этого направления уделяется изучению водных потоков и ореолов рассеивания месторождений и разработке гидрогеохимических поисковых критериев. Исследования в этом направлении проводились многими учеными, среди которых необходимо прежде всего отметить А. М. Овчинникова, М. Е. Альтовского, А. А. Бродского, П. А. Удодова, Г. А. Голеву, С. Р Крайнова, А. А. Карцева, А. В. Щербакова, А. Н. Токарева, А. И. Перельмана, С. П. Албула, Г. Б. Свешникова, С. Л. Шварцева, М. Г. Валяшко, Е. А. Баскова, И. К. Зайцева, Н. И. Толстихина, Б. А. Колотова, Е. В. Пиннекера, В. М. Швеца, Е. Е. Белякову, Н. М. Рассказова, В. А. Кирюхина, В. М. Матусевича, А. К. Лисицина.

Работами этих и многих других исследователей, включая зарубежных, выявлен специфический состав вод различных месторождений, намечены пути использования этих особенностей для практических целей, разработаны основы гидрогеохимического метода поисков.

9.1. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ВОД РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Под влиянием рудных месторождений меняется макро- и микрокомпонентный, микробиологический, органогенный, газовый и в ряде случаев изотопный состав подземных вод. Эти изменения протекают с разной степенью интенсивности в любой геохимической обстановке при соприкосновении поровых и свободных подземных вод с различными по составу рудными телами и ореолами их рассеяния во вмещающих и перекрывающих горных породах.

Формирование состава подземных вод в зоне влияния рудных месторождений протекает в системе вода — горная порода — руда под влиянием таких ведущих процессов, как выщелачивание, химическое, электрохимическое и биохимическое растворение, сорбция — десорбция, катионный обмен и др. Совокупное воздействие многих из этих факторов проявляется прежде всего в пределах зоны влияния ландшафтообразующих процессов. Здесь воды обогащаются углекислым газом и производной от него угольной кислотой, органическими веществами, микроорганизмами, т. е. агентами, активно воздействующими на рудные минералы и вмещающие породы. Конкретные результаты этого воздействия на состав подземных вод зависят в основном от типа ландшафта, геохимической обстановки, состава вмещающих пород и рудных минералов, глубины залегания уровня и скорости движения подземных вод, а также от стадии взаимодействия воды с горными породами (см. гл. 4). Рассмотрим основные закономерности формирования состава вод рудных месторождений применительно к главным геохимическим зонам верхней части земной коры с учетом климатических и высотных особенностей земной поверхности.

В зоне окислительной обстановки наиболее важны процессы окисления сульфидов и последующего растворения образующихся при этом вторичных минералов (см. гл. 3). Начинаясь с абиогенной химической стадии, обусловливающей поступление сравнительно небольшого количества продуктов и возможность жизнедеятельности специфичной микрофлоры, процесс окисления дополняется затем интенсивно протекающими реакциями биохимического преобразования, в которых участвуют различные группы бактерий, в первую очередь тионовые.

Характер биохимического окисления изучался С. И. Кузнецовым, Г. А. Заварзиным, Н. Н. Ляликовой, Г. И. Каравайко, Г. Е. Маркосяном и другими авторами. В частности, Г. А. Заварзин (1972) указывает, что появляющееся в растворе закисное железо может быть окислено микробиологически в присутствии серной кислоты. Взаимодействуя по реакции

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + 6SO_4^{2-} + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O, \qquad (9.1)$$

они образуют сульфат окисного железа, гидролизующегося по реакции

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3SO_4^{2-} + 6H^+. \qquad (9.2)$$

За счет выделяющейся серной кислоты поддерживается кислая среда, необходимая для активной деятельности микроорганизмов. Реакции биохимического окисления из-за сложности изучены недостаточно, как и взаимоотношения между ними и химическим окислением. Охарактеризованные

процессы в подземных водах вблизи интенсивно окисляющихся сульфидных и арсенидно-сульфидных рудных тел формируют кислые сульфатные воды с высоким содержанием металлов. По данным А. А. Бродского (1956), содержание меди в свободных подземных водах подобного состава может достигать 12 г/л. Согласно С. Л. Шварцеву [Методическое руководство..., 1973], наиболее высокие концентрации металлов в этих водах в окислительной обстановке могут достигать следующих величин (г/л): Cu — 45,6; Zn — 12,0; Co — 3,6; Au — $5{,}5 \cdot 10^{-6}$; As — 0,4; Ni — 30. Характеристики процессов, ведущих к накоплению металлов на различных стадиях окисления рудных месторождений, и содержания элементов в водах приведены в монографических работах Г. А. Голевой (1968, 1978). Достаточно интенсивно идет окисление сульфидов, находящихся в близповерхностных слоях глинистых пород, которые обусловливают обогащение контактирующих поровых растворов соответствующими продуктами химического и биохимического окисления. Например, сотрудниками проблемной гидрогеохимической лаборатории Томского политехнического института выявлены кислые поровые воды в богатых пиритом глинистых разностях коры выветривания палеозойских сланцев Колывань-Томской складчатой зоны (см. раздел 2.5). Подобные по составу растворы обнаружены и в глинистых выветрелых породах в пределах Зыряновского полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) и в некоторых других районах.

Таким образом, имеющиеся данные показывают, что как свободные подземные воды (табл. 9.1), так и поровые растворы под влиянием сульфидной минерализации в окислительной обстановке становятся сульфатными со сложным катионным составом, достаточно четко отражающим парагенетические ассоциации рудных минералов. Кислые агрессивные воды быстро взаимодействуют с минералами вмещающих пород. Поэтому обнаружить железистые, сульфатные медистые, сульфатные никелевые и более сложные по набору тяжелых металлов подземные воды можно только внутри рудных тел или в приконтактовых зонах («рудные воды», по А. А. Бродскому).

При соприкосновении с нерудными минералами воды зон сульфидной минерализации обогащаются ионами кальция, магния, натрия и становятся сульфатными железисто-кальциевыми, сульфатными магниево-кальциевыми и т. д. с относительно пониженными значениями pH. Воды подобного состава встречаются на гораздо больших площадях и значительно чаще обнаруживаются в пределах рудных полей, чем сульфатные железистые или близкие к ним по составу. Одной из характерных особенностей состава подземных вод в пределах зоны окисления сульфидных рудных тел является высокая насыщенность их тяжелыми металлами, что вызывает выпадение вторичных минералов. Последние скапливаются на относительно слабо промываемых участках. Так, по данным С. Л. Шварцева, в «рудных» водах полиметаллических месторождений Средней Азии (Кургашинское и др.) содержания цинка близки к равновесным по отношению к таким минералам, как смитсонит, каламин, гидроцинкит.

Перемещаясь конвективно (или диффузионно) в основном по направлению движения подземных вод, перешедшие в раствор металлы формируют различные по протяженности, контрастности и конфигурации водные потоки рассеяния вокруг сульфидных месторождений, обнаруживаемые при гидрогеохимических поисках (рис. 9.1).

Теория формирования водных потоков рассеяния рудных месторождений до настоящего времени разработана недостаточно, что в значительной степени затрудняет интерпретацию результатов поисковых работ и приводит к накоплению непроверенных гидрогеохимических аномалий. Основные причины этого кроются как в сложности геохимических процессов, протекающих в зоне перехода от «рудных» вод к фоновым, так и в

Результаты химических анализов подземных вод зон окисления некоторых

Район исследований	Глубина отбора пробы, м	Место отбора пробы	Состав	Тип оруденения	pH
Рудный Алтай	—	Источник	$M_{0,7}\frac{SO_4 46Cl40HCO_3 14}{Ca64Na24Mg12}$	Полиметаллический	5,8
Енисейский кряж	180	Штольня	$M_{0,5}\frac{SO_4 61HCO_3 38}{Mg91Ca9}$	Сурьмяный	7,4
Западный Саян	50	»		Сульфоарсенидный	7,2
Северо-западная часть Сибирской платормфы	70	Каптаж из мерзлоты	$M_{148}\frac{SO_4 100}{Ni78Fe22}$	Медно-никелевый	1,8
Там же	2	Источник	$M_{1,6}\frac{SO_4 100}{Fe89}$	Медно-колчеданный	2,0
Центральный Казахстан	—	»	$M_{0,3}\frac{SO_4 59HCO_3 30}{Ca61Na28}$	Полиметаллический	7,9
Средняя Азия	30—35	Штольня	Сульфатно-кальциевый	Сульфидно-урановый	4,2
Южный Урал	—	Рудничные воды	Сульфатно-железистый	Медно-колчеданный	1,96
	—	»	»	»	2,52
	50		$M_{11}\frac{SO_4 99}{Al54Fe29}$	»	2,65
Армения	—	Ручей	Сульфатно-натриево-железистый	Колчеданный	3,4

отсутствии достаточного объема фактических (аналитических) данных по формам нахождения, динамике изменения концентрации, дальности миграции, условиям выпадения из растворов и взаимопереходов химических соединений в водных потоках рассеяния. В наибольшей степени это относится к широко распространенным в подземных водах элементоорганическим формам, определение концентрации которых лабораторным и расчетным способами связано с большими трудностями и проводится поэтому лишь в отдельных случаях. Главными процессами при формировании потоков рассеяния являются выпадение из растворов коллоидов, разубоживание «рудничных» вод фоновыми, обмен элементами между водой, горными породами и почвами, жизнедеятельность микроорганизмов. Наиболее резкие изменения pH растворов и концентрации в них элементов наблюдаются на участках развития геохимических барьеров (см. гл. 5).

В результате взаимодействия с окружающей средой водный поток рассеяния дифференцируется, что позволяет говорить о зональности его состава. С некоторой долей условности в пределах площади развития водного потока рассеяния по мере удаления от месторождения можно выделить следующие зоны существенно различных по составу вод: 1) зона кислых вод с высоким содержанием металлов, сульфат-иона, тионовых и сопутствующих им бактерий; 2) зона слабокислых и нейтральных вод с высоким содержанием сульфат-иона, металлов, с хорошей и средней миграционной способностью и повышенной встречаемостью ряда групп бактерий; 3) зона с повышенным содержанием в воде сульфат-иона и хорошо мигрирующих металлов; значения pH фоновые.

Суммарная протяженность каждой зоны весьма различна. Чаще всего они находятся в пределах от первых сотен метров до первых километров. Причем, как правило, размеры третьей, периферийной зоны оказываются большими по сравнению со второй и особенно — с первой. В первой и вто-

Таблица 9.1

сульфидных месторождений, мг/л [Методическое руководство..., 1973]

SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	Co	Автор
245	—	—	—	20,7	0,6	2,1	—	—	—	П. А. Удодов
150	—	—	0,006	0,003	0,1	0,001	1,1	0,01	0,001	А. А. Лукин
54	—	—	0,5	0,2	0,2	0,02	0,02	5,0	0,05	Н. М. Рассказов
102 000	8000	400	30 000	500	45	—	—	—	3600	С. Л. Шварцев
1 125	8,0	600	0,008	15	2,3	0,6	—	—	0,24	С. Л. Шварцев
105	—	—	—	0,07	0,55	0,2	—	—	—	Ю. Ю. Бугельский
—	—	—	—	—	—	—	—	3,4	—	А. А. Черников
59 160	1556	14 240	—	5123	3465	—	—	119	—	Е. П. Муликовская
1 331	119	99	—	7,0	3,0	—	—	—	—	Она же
8 230	—	—	—	10,0	225	22,8	—	5,0	—	Г. А. Голева
4 048	603	—	—	0,8	—	—	—	—	—	Н. И. Долуханова

рой зонах преимущественно развиты сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные воды. Нередко вблизи рудных тел наряду с сульфатными встречаются гидрокарбонатно-хлоридные, сульфатно-хлоридные (иногда хлоридные) растворы, что создает характерную для них пестроту общего химического состава воды [Рассказов, 1964]. Поступление хлор-иона в подземные воды можно объяснить, вероятно, его выщелачиванием из гидротермально измененных пород и рудных зон. Общий химический состав вод третьей зоны либо гидрокарбонатно-сульфатный, либо гидрокарбонатный (в гумидном климате).

В аридных районах химический состав водных потоков рассеяния в значительной степени зависит от воздействия процессов континентального засоления, формирующих содовые, сульфатные и хлоридные воды значительной минерализации с повышенным содержанием анионогенных («накапливающихся», по А. А. Бродскому) элементов — мышьяка, иода, молибдена, селена, урана, вольфрама и др. В связи с этим использование общего химического состава воды и указанных микрокомпонентов для установления границ как водного потока рассеяния в целом, так и отдельных его зон представляет значительные трудности (прежде всего в низкогорных и предгорных слаборасчлененных районах.) При решении этого вопроса используются величины отношения концентраций элементов с различной миграционной способностью и содержания в воде катионогенных микрокомпонентов.

В переходной или восстановительной геохимических обстановках резко меняются условия формирования химического состава подземных вод в пределах сульфидных месторождений (чаще нижних горизонтов). Недостаток кислорода, сокращение активности тионовой микрофлоры и нередко интенсивности водообмена приводят к торможению или практически полному прекращению процессов окисления сульфидных минералов,

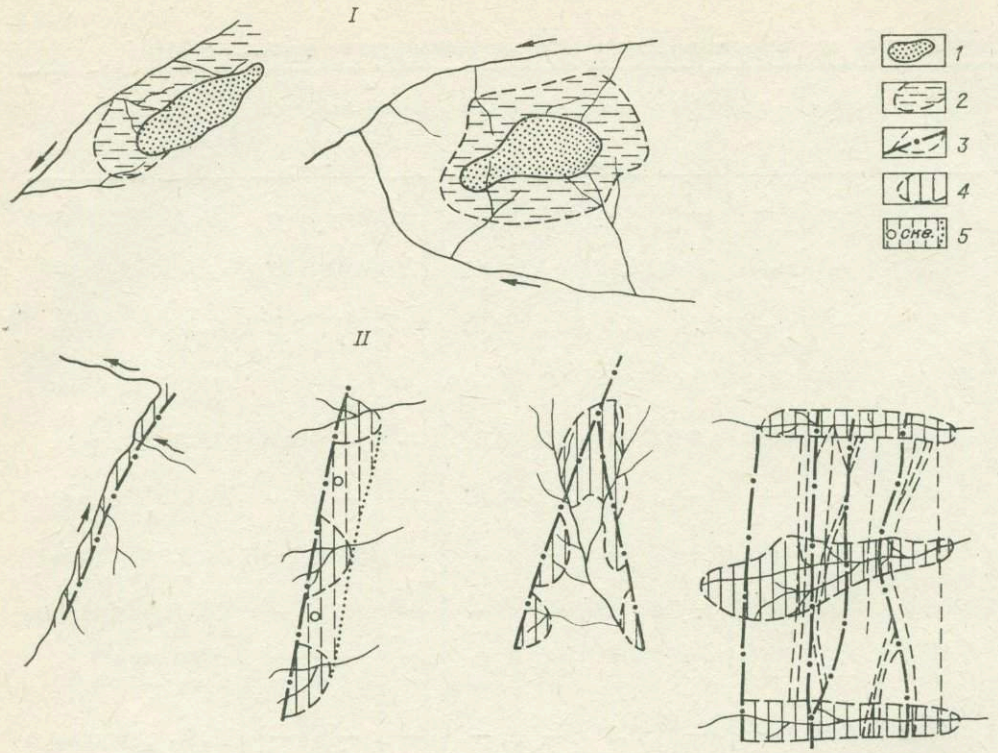


Рис. 9.1. Формы водных потоков рассеяния.

I — изометричные; II — линейно-вытянутые; *1* — зона минерализации; *2* — водный поток рассеяния; *3* — зона дизъюнктивных нарушений; *4* — водный поток рассеяния по зонам нарушений; *5* — то же, предполагаемый.

выпадению из растворов в переходной геохимической обстановке вторичных сульфидов. Содержащиеся в водах органические вещества создают возможность существования здесь анаэробной микрофлоры, в частности сульфатредуцирующей. Возникающий в результате ее деятельности сероводород соединяется с находящимися в воде ионами тяжелых металлов и часто высаживает их из растворов. Лишь в резко восстановительной щелочной сероводородной обстановке ряд металлов (сурьма, мышьяк, свинец и др.) может находиться в подземных водах за счет образования более сложных соединений с серой. Подобные факты приводятся Н. М. Шварцевой (1972) по Кадамджайскому месторождению, С. Н. Алехиным по Туркмении и другими авторами. При этом тяжелые металлы частично поступают в описываемую зону из обогащенного ими верхнего водоносного горизонта, содержащего в повышенных концентрациях также и сульфат-ион.

В восстановительной обстановке при нейтральной и слабощелочной среде, умеренном (около 10 мг/л) или более низком содержании сероводорода обогащение подземных вод тяжелыми металлами происходит в основном за счет электрохимического растворения. Для сульфидных руд оно детально изучено Г. Б. Свешниковым (1967), для арсенидных Л. К. Яхонтовой и А. П. Грудевым (1978), для сульфоарсенидных Н. М. Рассказовым (1963). В продуктах, образующихся в результате развития электрохимических процессов, нет сульфат-иона, сульфатов рудообразующих элементов и повышенных количеств иона водорода. Переходящие в раствор в результате электрохимического растворения ионы металлов содержатся в сравнительно небольших количествах. Поэтому формирующиеся в этой

обстановке водные потоки и ореолы рассеяния являются слабо контрастными. Об их форме, зональности и протяженности пока еще мало данных. Можно полагать, что различия в миграционной способности элементов обусловливают своеобразную зональность потоков рассеяния, размеры которых, вероятно, значительно меньше по сравнению с водными потоками рассеяния сульфидных месторождений в окислительной обстановке. Не полностью изучен и механизм электрохимических процессов. В характеризуемых геохимических обстановках большая роль, вероятно, принадлежит диффузии, которая охарактеризована С. П. Албулом (1969) и другими авторами.

Значительно отличаются от вод сульфидных месторождений как по составу, так и по характеру основных процессов формирования воды зон *силикатной*, *карбонатной*, *окисной минерализации* и их потоки рассеяния. Обогащение этих вод рудообразующими элементами и спутниками в зоне окислительной обстановки протекает в основном под воздействием физического и химического выветривания и радиоактивных процессов. Наиболее активную роль играют при этом суточные и сезонные колебания температуры, интенсивность водообмена, газовый и ионный состав воды, наличие органических веществ, бактерий и т. д. Особо следует отметить влияние на рассматриваемые рудные минералы органических кислот, растворяющее действие которых неоднократно отмечали Б. Б. Полынов, И. И. Гинзбург и др. Воздействие на силикатные минералы микроорганизмов рассматривалось в работах Ф. В. Чухрова, Ю. Ю. Бугельского и других авторов. Например, Н. Н. Верзилин (1977) указывает, что силикатные бактерии и микобактерии увеличивают скорость разложения силикатных минералов в 2—32 раза, а органические кислоты усиливают их растворимость в 2—30 раз, причем вынос алюминия из алюмосиликатов в их присутствии возрастает до 500 раз. Вопрос о действии на минералы органических кислот специально изучался коллективом под руководством И. И. Гинзбурга. Результаты исследований частично опубликованы [Гинзбург и др., 1963].

По растворимости рудных минералов и степени обогащения подземных вод соответствующими элементами несульфидные месторождения можно условно разделить на три группы: 1) месторождения бора; 2) месторождения силикатов, карбонатов и окислов различных металлов и 3) месторождения радиоактивных элементов.

Воды месторождений первой и третьей групп в достаточно высокой степени обогащаются металлами, образуя контрастные и протяженные потоки рассеяния.

По данным С. Р. Крайнова (1964), содержания бора в водах его месторождений нередко достигают 100 мг/л, при фоновых значениях около 1 мг/л. Содержания элементов-спутников (F, Cu, As, Hg и др.) значительно ниже, но контрастность их водных потоков достигает 100 единиц и более (по отношению к фону).

Повышенные концентрации алюминия, особенно в соединениях с органическим веществом, отмечаются, по данным Н. Г. Шубенина, Ж. И. Сергеевой, А. В. Трофимова, в районах *бокситовых месторождений* в условиях гумидного климата — например на Северном и Полярном Урале.

Более низкие концентрации элементов в водах рудных тел и их потоков рассеяния характерны для месторождений второй группы. Так, для месторождений *бериллия* отмечается в водах концентрация основного рудообразующего элемента до нескольких десятков микрограммов на литр, составляя в среднем единицы микрограммов на литр. Эти содержания примерно на порядок превышают фоновые, что объясняет низкую контрастность и небольшую протяженность водных потоков рассеяния этого элемента. Примерно такие же содержания элементов в водах, при тех же параметрах водных потоков рассеяния характерны для титановых, оловян-

ных и циркониевых зон минерализации. Причем для последних отмечается наиболее низкая контрастность водных потоков рассеяния.

Весьма своеобразен состав подземных вод месторождений *радиоактивных элементов*, прежде всего *урана*, в окислительной геохимической обстановке. Первичные урановые минералы, среди которых наибольшее значение и распространение имеет настуран, неустойчивы в кислородной среде. Они переходят в соединения шестивалентного урана, главным образом в различные соли уранила (карбонаты, гидрокарбонаты, сульфаты и др.), которые достаточно хорошо растворяются в природных водах в широком диапазоне значений pH. Возникающие при этом комплексные соединения урана, образуемые прежде всего уранилом с органическим веществом, карбонат- и гидрокарбонат-ионом в присутствии натрия и кальция, обусловливают высокую миграционную способность этого элемента в данной геохимической обстановке [Лисицин, 1975; Евсеева, Перельман, 1962].

Конкретные значения концентраций урана в подземных водах, как и его спутников, зависят от ряда факторов. Среди них прежде всего необходимо отметить тип и масштабы уранового оруденения, состав вмещающих пород и интенсивность водообмена. Наиболее высокие содержания урана (до $n \cdot 10^{-1}$ г/л), радона (до многих десятков тысяч эман) и радия (до $n \cdot 10^{-7}$ г/л) отмечаются в водах метаморфогенных и гидротермальных урановых месторождений [Радиогидрогеологический метод..., 1975]. В них же установлены и повышенные концентрации таких элементов-спутников уранового оруденения, как мышьяк, золото, серебро, фтор, висмут, свинец, молибден, медь и др.

Водные потоки рассеяния этих месторождений, имеющие своеобразное зональное строение, протягиваются на расстояния в несколько километров от рудных тел, охватывая большие площади, что особенно наглядно выявляется на примере метаморфогенных урановых месторождений.

Непосредственно в пределах урановых зон минерализации в водах отмечается высокое содержание всех радиоактивных элементов и их спутников, нередко наряду с повышенной концентрацией сульфат-иона, иногда пониженные значения pH и тионовой микрофлоры (в случае значительной концентрации сульфидов меди, железа, молибдена, свинца). В средней части водного потока рассеяния сохраняются повышенные концентрации урана, как правило, радона, а также элементов-спутников со средней и высокой миграционной способностью (молибден, цинк, мышьяк, медь). Радий чаще всего не достигает границ этого участка. Сорбируясь глинами, органическим веществом, он выпадает в виде труднорастворимых солей. Примерно те же особенности характерны и для слабомигрирующих элементов-спутников. Периферийные зоны водных потоков рассеяния характеризуются содержаниями выше фоновых лишь урана, иногда радона и хорошо мигрирующих элементов-спутников.

Наиболее четко отмеченная зональность проявляется в гумидном климате, где чаще всего нет условий для накопления в природных водах анионогенных элементов (по терминологии С. Р. Крайнова). В аридном климате уран и такие его спутники, как мышьяк, фтор, молибден и другие, обладают способностью накапливаться в воде по мере увеличения ее минерализации в процессе испарения, что приводит к повышенному гидрогеохимическому фону. Это вносит свои коррективы в гидрогеохимическую зональность потоков рассеяния, затрудняя выделение их границ в периферийных зонах.

Осадочные месторождения урана, образованные чаще всего черниевыми минералами, формируют воды с относительно пониженными концентрациями радиоактивных элементов (особенно урана и радия) и повышенными железа, ванадия, марганца, кобальта, фосфора. Часть этих элементов слабо мигрирует в окислительной обстановке. Поэтому для водных

потоков рассеяния этих месторождений чаще всего характерны повышенные концентрации лишь урана, радона, фосфора.

В восстановительной среде миграционная способность урана резко уменьшается, а таких его спутников, как железо, марганец, ванадий, возрастает. Часть элементов (свинец, медь, цинк, радий, радон и др.) практически сохраняет свои миграционные свойства. Это, безусловно, сказывается на составе водных потоков рассеяния месторождений. Воды урановых месторождений в этой геохимической зоне в значительной степени обогащены радием, радоном, железом, марганцем, ванадием, фосфором. При проникновении сюда сульфатных вод заметно проявляется процесс сульфатредукции, в результате которой в водах образуются повышенные количества сероводорода.

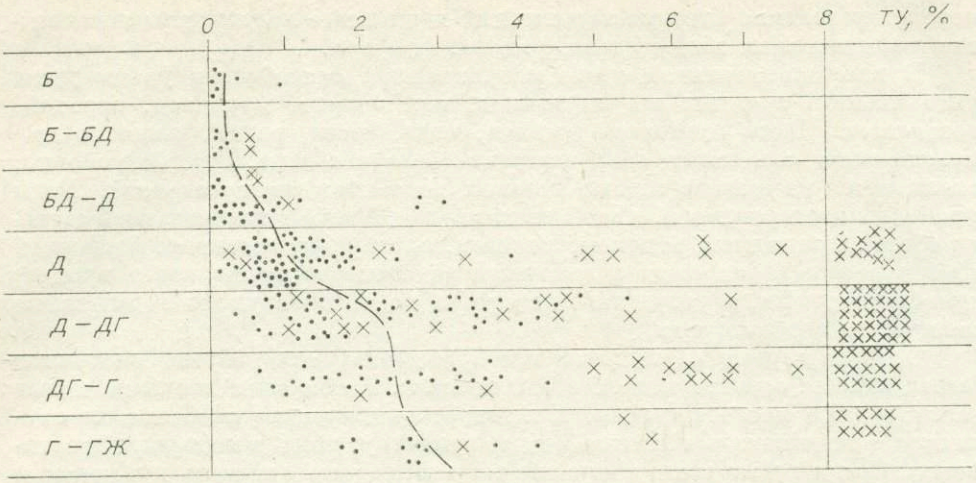
Особую группу составляют месторождения *самородных элементов* (серы, золота, серебра и др.), среди которых наибольшее значение имеют золоторудные месторождения. Их гидрогеохимические особенности изучаются в значительных масштабах, по существу, лишь в последнее десятилетие. Среди работ этого направления необходимо отметить публикации Ю. Ф. Погребняка, Л. Л. Шабынина, С. Л. Шварцева, А. М. Черняева, Н. А. Рослякова. Переход золота в подземные воды происходит за счет растворения его под влиянием электрохимических процессов, действия микрофлоры, минеральных и органических кислот, тиосульфатов. Образующиеся при этом комплексные соединения золота весьма устойчивы и обусловливают высокую его миграционную способность в природных водах. Часть золота переходит в воду в мелкодисперсном и коллоидном виде, что связано с процессами физического выветривания и механического перемещения золотин, хотя в подземных водах, по данным Б. А. Колотова и др. (1980), эти формы не обнаружены. Содержание золота в подземных водах золоторудных месторождений более чем на один—два математических порядка превышает его фоновые концентрации и достигает $n \cdot 10^{-6}$ г/л. При наличии в рудах сульфидов в водах наряду с золотом в повышенных концентрациях обнаруживаются серебро, висмут, цинк, мышьяк, свинец, медь и другие элементы. Нередко такие воды имеют аномальные содержания сульфат-иона. Вокруг золоторудных месторождений формируются протяженные водные потоки рассеяния (до 1,5 км и более), форма и размеры которых в значительной степени определяются параметрами потоков и режимом подземных вод.

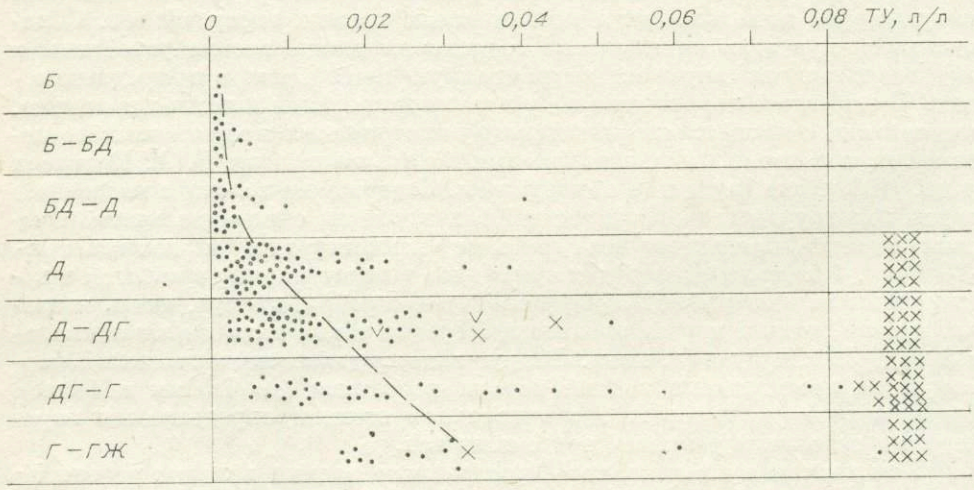
В заключение отметим, что формирование водных потоков рассеяния представляет собой сложный процесс, который во многом еще не исследован. Особенно это касается скрытых месторождений, поиски которых составляют одну из важнейших задач современной геологии. Все это требует резкого усиления научных исследований в области гидрогеохимических поисков.

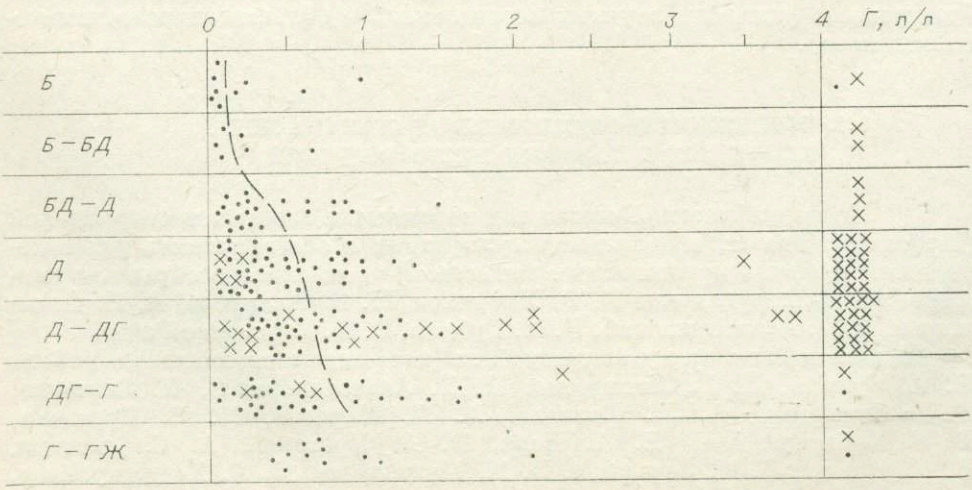
9.2. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ВОД НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

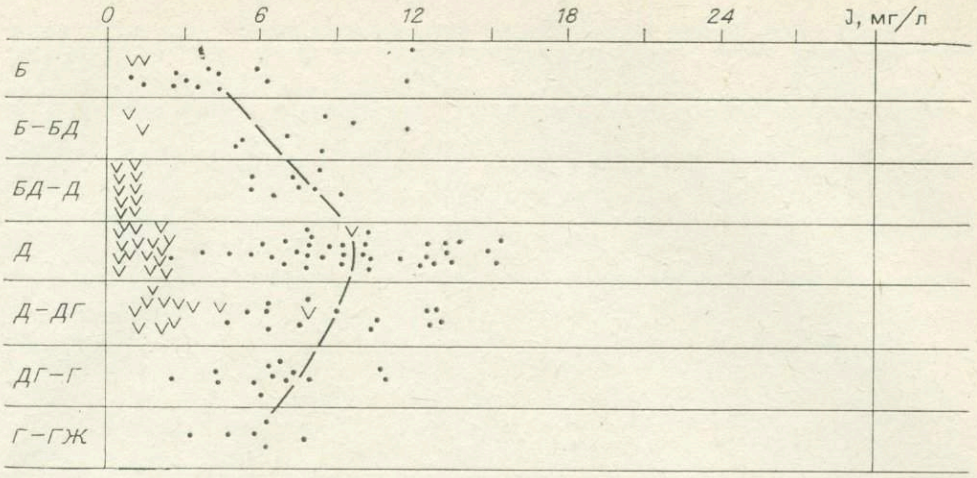
На специфический состав вод нефтяных и газовых месторождений (в частности, на их обедненность сульфатами и обогащенность углеводородными газами и органическим веществом) неоднократно обращали внимание в своих трудах еще К. В. Харичков, Н. И. Андрусов, А. И. Потылицын, А. Д. Архангельский, И. М. Губкин, В. И. Вернадский и др.

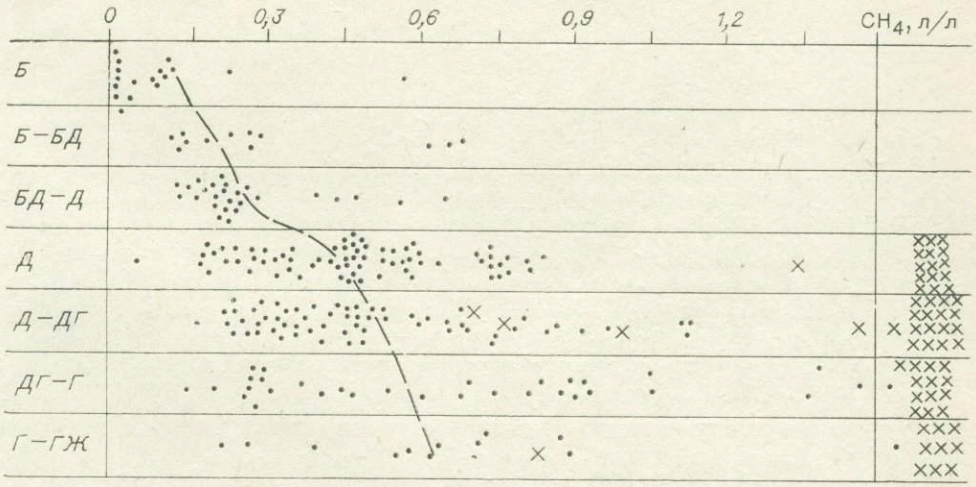
В дальнейшем этому вопросу были посвящены специальные работы В. А. Сулина, Н. Т. Линдтропа, М. Е. Альтовского, В. П. Савченко, Г. М. Сухарева, А. Л. Козлова, А. А. Карцева, М. С. Гуревича, В. Н. Корценштейна, Е. А. Барс, В. А. Кротовой, А. С. Зингера, В. М. Швеца, Л. М. Зорькина, В. М. Матусевича, Я. А. Ходжакулиева,

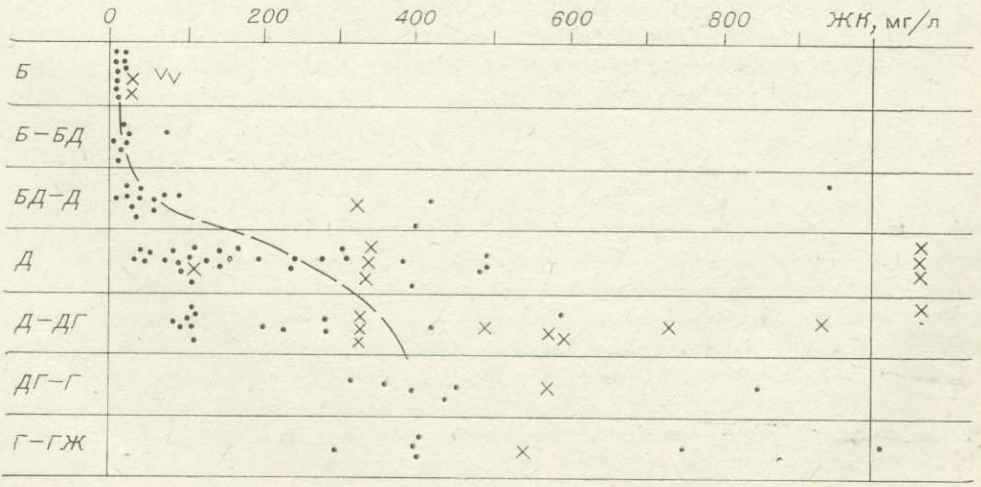

0
2
4
6
8
ТУ, %
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ

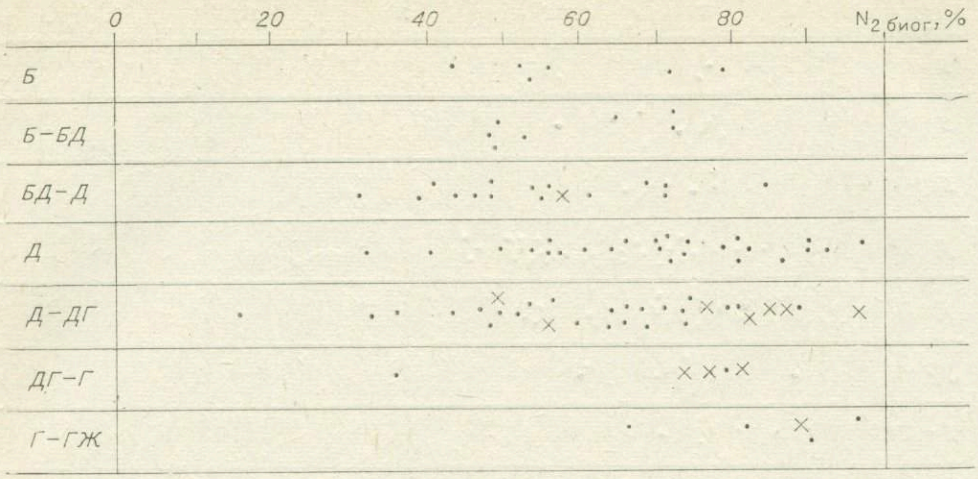

0
0,02
0,04
0,06
0,08
ТУ, л/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ

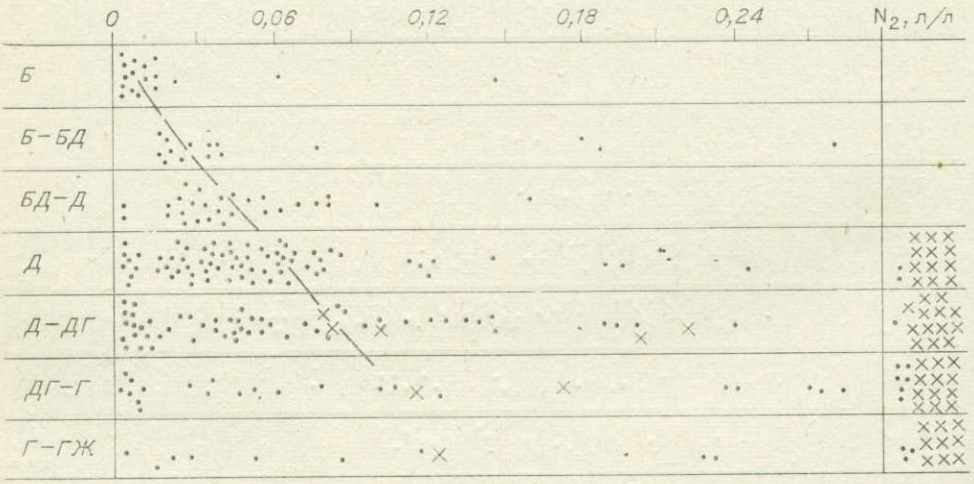

0
1
2
3
4
Г, л/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ

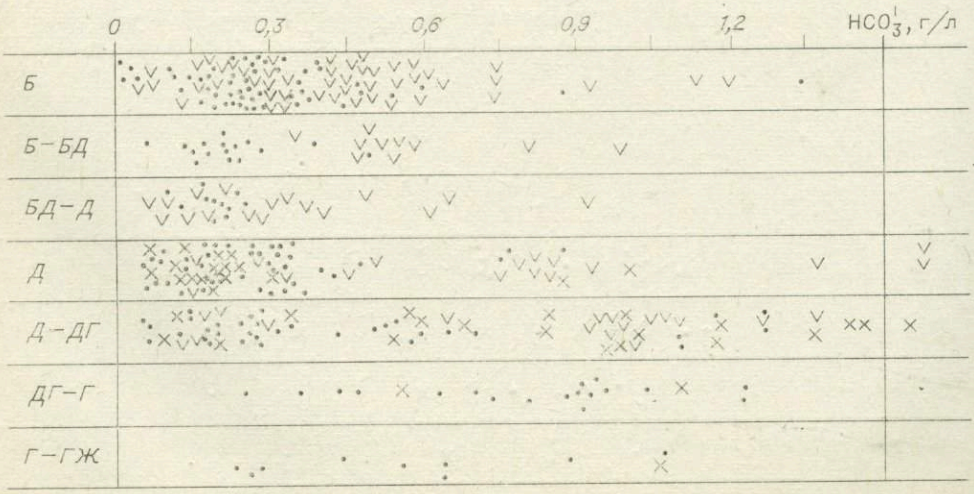

0
6
12
18
24
J, мг/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ


0
0,3
0,6
0,9
1,2
CH4, л/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ


0
200
400
600
800
ЖК, мг/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ


0
20
40
60
80
$N_{2\,биог}$, %
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ


0
0,06
0,12
0,18
0,24
N_2, л/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ


0
0,3
0,6
0,9
1,2
HCO_3^-, г/л
Б
Б–БД
БД–Д
Д
Д–ДГ
ДГ–Г
Г–ГЖ

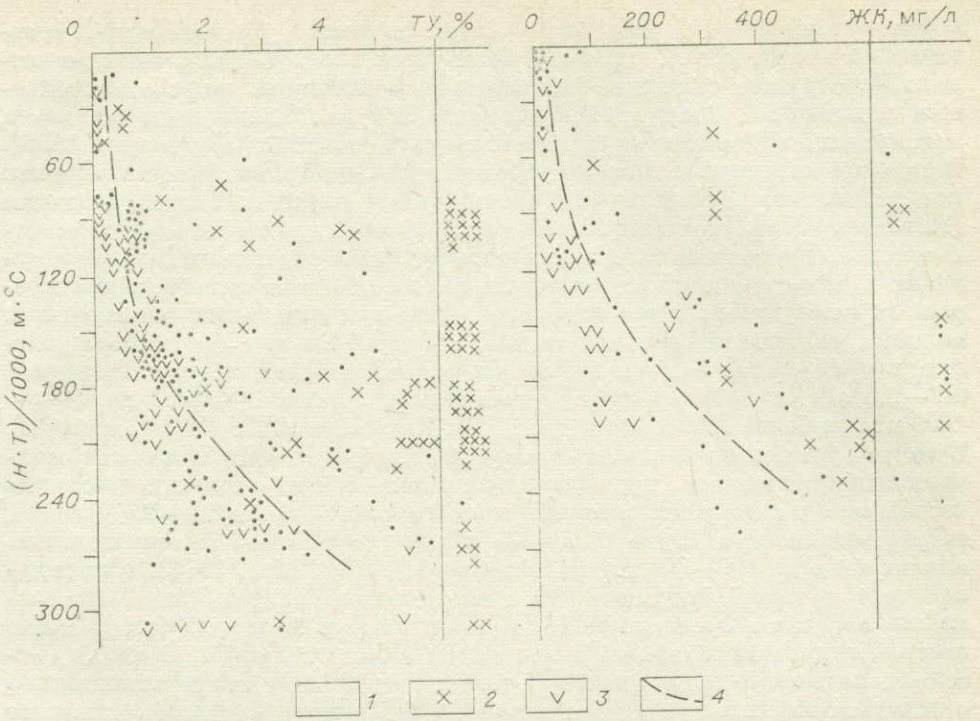


Рис. 9.2. Графики изменчивости концентраций органогенных компонентов в подземных водах отложений различной степени метаморфизма центральных и юго-восточных районов Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (Томская область).

Единичные значения показателей для вод: *1* — законтурных и непродуктивных горизонтов, *2* — приконтурных центральных, *3* — юго-восточных районов (точки со значениями, превышающими максимально указанные на шкале, вынесены за рамки графика); *4* — кривая усредненных значений показателей.

Компоненты: ТУ — сумма гомологов метана, Г — газовый фактор, ЖК — общие органические кислоты, CH_4 — метан, J — йод, HCO_3 — гидрокарбонат-ион, N_2 — азот и $N_{2биог}$ — биогенный азот. Стадии метаморфизма рассеянного органического вещества: Б — буроугольная, Д — длиннопламенная, Г — газовая и Ж — жирная; $(H \cdot T)/1000$ — коэффициент метаморфизма И. И. Нестерова (H — глубина, м; T — пластовая температура, °С).

Л. Мразека, А. Леворсена, Л. Кейса, Дж. Кролфорда, У. Рассела, М. К. Хабберта, Дж. Мак-Коя, Г. Раттенхауса, М. Манна, Л. де Ситтера, У. Минтса и многих других исследователей.

Ими был отмечен ряд региональных и локальных особенностей и закономерностей изменчивости состава подземных вод нефтегазоносных бассейнов, проявляющихся в постепенном росте концентраций большинства компонентов сверху вниз по разрезу и по мере удаления от горного обрамления, а также заметный рост многих углеводородных газов и органических веществ вблизи мест скопления нефти и газа. Для юго-восточной и центральной частей Западно-Сибирского бассейна (в пределах Томской области) это наглядно иллюстрируется рис. 9.2. Одновременно установлено заметное различие геохимического облика подземных вод молодых и древних бассейнов, содержащих и не содержащих соленосные фации (см. раздел 7.3). Для древних бассейнов и окраинных частей молодых бассейнов обычно характерна нормальная вертикальная гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в закономерном росте минерализации и газонасыщенности подземных вод, а также содержаний в них хлоридов натрия, кальция, брома, аммония, метана, тяжелых углеводородов, биогенного азота и многих органических веществ с глубиной (см. рис. 2.4 и 2.5).

Для молодых же бассейнов, наряду с сохранением тенденций роста с глубиной и от обрамления к центру бассейна концентрации биогенных

компонентов (метана, биогенного азота, тяжелых углеводородов, органических кислот и др.), нередко в их внутренних глубинных частях отчетливо фиксируется снижение минерализации подземных вод с одновременным повышением доли гидрокарбонатов натрия. Такие воды обычно и максимально обогащены органическими компонентами [Матусевич, 1976]. В подошве нефтяных и газовых залежей здесь иногда выявляется зона так называемых конденсационных и солюционных вод низкой минерализации [Колодий, 1975]. Для этих бассейнов характерна также более высокая относительно древних бассейнов газонасыщенность подземных вод, концентрация в них органических веществ и преобладание в составе водорастворенных газов метана и его гомологов. Так, для подземных вод юрских и меловых нефтегазоносных отложений Западной Сибири характерны углеводородный состав водорастворенных газов, фоновая газонасыщенность 0,7—2,5 л/л и концентрация органических кислот нередко до 500 — 1000 мг/л и более [Нелюбин и др., 1970; Матусевич, 1976; Назаров, 1977]. В то же время для девонских отложений Куйбышевского Поволжья отмечается приуроченность промышленных скоплений нефти к гидрогеохимической зоне с содержанием метана и его гомологов более 25—30%, общей газонасыщенностью более 0,25—0,3 л/л и концентрацией органических кислот чаще до 100—300 мг/л [Зейдельсон, 1976; Швец, 1973]. При сильной тектонической нарушенности геологического разреза бассейнов возможны переток и смешивание вод различных горизонтов и формирование пестрой гидрогеохимической зональности [Колодий, 1969]. В таких бассейнах подземные воды одного и того же горизонта могут значительно отличаться по составу в пределах разных тектонических блоков или даже частей нефтяного месторождения [Сухарев, 1971].

Следовательно, региональные концентрации в подземных водах органических веществ, углеводородных газов и ряда других компонентов (SO_4'', HCO_3', I', NH_4^+) являются отражением развития нефтегазоносной системы на различных стадиях литогенеза осадочных отложений и могут считаться первичными (фоновыми) по отношению к гидрогеохимическим ореолам формирования вблизи скоплений нефти и газа. Картина распределения многих компонентов в жидких и твердых средах локальных структур после заполнения их углеводородами существенно меняется. Углеводороды, обладающие высокой восстанавливающей способностью, формируют вокруг своего скопления так называемую зону восстановления вод и пород, фиксирующуюся ярко выраженным ростом зоны закисных форм железа в составе аутигенных минералов продуктивных горизонтов и покрышек, изменением pH и понижением Eh вблизи водонефтяных контактов. Для продуктивных месторождений Западной Сибири такие зоны восстановления прослеживаются на расстояния до 500—700 м от зале-

Таблица 9.2

Изменение упругости водорастворенных газов на различном удалении от ВНК [Матусевич, 1976]

Месторождение	Возраст отложений (пласт)	Расстояние от ВНК, м	$P_{нас}$, МПа	$\frac{P_{нас}}{P_{зал}}$
Толумское	Юрский	650	8,5	—
			8,5	—
Усть-Балыкское	Неокомский ($БС_1$)	250	8,5	0,94
			8,0	0,89
Северо-Покурское	Неокомский ($БВ_8$)	6000	12,0	1,00
			9,0	0,75
Мегионское	Неокомский ($БВ_8$)	400	12,3	1,00
			11,0	0,8
Самотлорское	Неокомский ($АВ_1$—$_2$)	2000	9,0	1,0
			7,2	0,8

жей [Матусевич, Попов, 1978]. Естественно, что такая глубокая перестройка органических и минеральных веществ вблизи углеводородной залежи не могла не сказаться на составе подземных вод. Здесь заметно изменяются кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные свойства подземных вод, снижается концентрация сульфат-иона и увеличивается — ряда микрокомпонентов [Карцев, 1972; и др.]. Переход в воды микрокомпонентов усиливает также образующаяся при окислении углеводородов углекислота, способствующая углекислотному выщелачиванию элементов. Многие металлы в этих условиях приобретают повышенную миграционную способность в результате образования органо-минеральных форм. Однако по газонасыщенности и содержанию углеводородных газов и органических веществ такие первичные гидрогеохимические ореолы рассеяния, формирующиеся на начальной (буроугольной и переходной к длиннопламенной) стадии прогрессивного литогенеза, фиксируются не совсем четко [Валуконис, Ходьков, 1978; Матусевич, 1976; Зорькин, 1973] ввиду нахождения системы вода — углеводороды в состоянии, близком к равновесному (табл. 9.2).

При быстром погружении пород в зоны мезо- и апокатагенеза масштабы генерации углеводородов (особенно газов) не успевают за ростом пластового давления [Строганов, 1975]. В результате воды становятся недонасыщенными углеводородными газами, что приводит к усилению процессов их диффузии из нефтяных или газовых залежей и формированию вторичных ореолов рассеяния, характеризующихся ростом газонасыщенности подземных вод и концентрации ряда углеводородных газов в сторону водонефтяного контакта. В данном случае происходит преимущественно физическая перестройка водных ореолов рассеяния и залежей.

При снижении тектонической активности бассейна на регрессивной стадии литогенеза перестройка системы вода — порода — нефть (газ) и формирование вторичных гидрогеохимических ореолов рассеяния происходят под влиянием криптокатагенных процессов, которые приводят к снижению общей (региональной) обогащенности подземных вод углеводородными газами и органическими веществами и усилению процессов физического и химического разрушения образовавшихся ранее залежей нефти и газа. Этим, вероятно, можно объяснить пониженную концентрацию органогенных компонентов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов палеозойского возраста по сравнению с бассейнами мезо- и кайнозойского возраста [Карцев, 1972]. Большинство изученных в настоящее время нефтегазоносных бассейнов находится именно на этой, регрессивной, стадии развития и формирования вторичных ореолов рассеяния вокруг нефтяных и газовых залежей. Длительность воздействия криптокатагенных процессов определяет также контрастность и размеры вторичных ореолов рассеяния. Чем древнее нефтегазоносный бассейн, тем контрастнее и больше по размеру водные ореолы рассеяния. При этом форма ореола рассеяния в большей степени определяется активностью водообмена. При малой подвижности подземных вод (в глубокопогруженных частях бассейна) она приближается к изоконцентрической (как, например, в Среднем Приобье). Усиление динамической активности вод приводит к формированию вытянутых в направлении потока (эллипсоидальных) ореолов (явление «лобового» и «тылового» эффектов, по В. П. Савченко и др. (1965)).

Контрастность и размеры ореолов зависят также от площади водонефтяного контакта, состава и размеров залежей и геохимических свойств компонентов, положенных в основу выделения ореолов. Так, размеры ореолов рассеяния углеводородных газов сокращаются по мере роста их молекулярного веса [Гуревич и др., 1972]. Из органических компонентов наибольшие ореолы рассеяния фиксируются для органических кислот, наименьшие — для бензола и толуола [Швец, 1973; Матусевич, 1976]. О влиянии состава углеводородных залежей на концентрацию ряда компо-

Таблица 9.3

Минимальные концентрации микрокомпонентов в приконтурных водах нефтяных и газовых залежей неокомских отложений внутренней зоны Западной Сибири [Матусевич, 1976]

Углеводороды	Бензол	S	Ge	Ni	Co	Hg	V
	мг/л		мкг/л				
Нефтяные	0,2	3	10	30	10	—	5
Легкие малосернистые нефти	0,5	6	20	—	10	—	—
Нефтеконденсаты	1,0	10	—	—	—	—	—
Газовые	0,1	—	—	—	—	10	—

нентов (в частности, микрокомпонентов) в приконтурных водах можно судить по данным табл. 9.3.

Наиболее богатый спектр (комплекс) компонентов формируется в водных ореолах нефтяных месторождений. Здесь наряду с ростом общей газонасыщенности приконтурных вод и степени их обогащенности гомологами метана, биогенным азотом, органическими кислотами, бензолом, толуолом, фенолом и другими органическими веществами (табл. 9.4) отмечаются заметные аномалии по сере, тяжелым металлам, нередко фосфору, радию и изотопам углерода, азота, серы, иногда водорода и кислорода.

Наиболее бедным комплексом характеризуются газовые залежи, где в зависимости от состава газов в приконтурных водах аномально повышаются газовый фактор и содержания метана, газов-примесей (гомологов метана, сероводорода, гелия, азота, углекислого газа и др.), часто ртути и иода. Увеличение жирности газов приводит к появлению в водах гомологов метана, фенола, бензола, иногда фосфора. Ртуть и иод больше

Таблица 9.4

Органические вещества подземных вод нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, мг/л [Швец, 1973]

Показатель	Воды нефтяных месторождений			Воды газовых месторождений	Воды газоконденсатных месторождений
	приконтурные	законтурные	непродуктивных горизонтов		
$C_{орг}$	1,3—212,5*	0,6—126,8	0,8—59,0	1,2—30,3	13,1—100
	26,5	15,4	13,0	7,6	58,6
$N_{орг}$	0,03—8,80	0,07—4,37	0,03—2,05	0,07—2,60	—
	1,2	0,60	0,64	0,68	—
Кислоты жирные, летучие с водяным паром	6—3500	6—909	0,6—220	20—114	93—2175
	510	196	93,3	44	959
органические	10—3300	9—786	4,5—498	34,8—54,6	128,4—2500
	487,2	152	67,2	44,7	1096
высокомолекулярные	0,05—0,72	0,05—2,1	0,03—0,08	0,05	0,05—0,21
	0,20	0,53	0,04		0,1
нафтеновые	0,1—35	0,1—40	0,1—5,0	0,1—2,5	—
	4,1	6,6	1,4	0,5	—
фенолы	0,5—8,6	0,1—1,0	0,1—4,0	1,25—3,3	—
	3,0	0,57	1,0	2,40	—

* От — до
Среднее

тяготеют к водным ореолам газовых залежей, что связано с их высокой летучестью в виде смеси с парами и газами воды. Высокие концентрации этих элементов фиксируются также вблизи газоконденсатных и нефтегазовых залежей и зон тектонических нарушений. В последнем случае возможно поступление в воды глубинной ртути.

Увеличение в составе нефтей и особенно конденсатов легких фракций приводит к обогащению приконтурных вод бензолом, фенолом и фосфором [Зингер, 1966]. Однако в данном случае важное значение приобретает степень физико-химической активности подземных вод. Так, в Нижнем Поволжье и Западном Предкавказье, где активно протекают процессы химического разрушения углеводородных залежей, вокруг нефтяных и газоконденсатных месторождений фиксируются четкие аномалии по органическому фосфору, в то время как в Западной Сибири, где эти процессы еще не проявились в достаточной мере, такой закономерности в распределении фосфора установить не удается. На распределение фенолов значительное влияние оказывает состав вод, особенно наличие гидрокарбонатных соединений. И только на таком фоне проявляется влияние состава залежей, в частности содержание светлых фракций нефтей.

Интересно поведение в водах серы и толуола. Как показывают исследования В. М. Матусевича (1976), толуол появляется в водах только вблизи нефтяных месторождений, и потому его присутствие указывает на близость водонефтяного контакта. Поведение же серы зависит от минералогического состава пород и гидрогеохимической обстановки. Если в разрезе имеются гипсоносные толщи и существуют благоприятные условия для их выщелачивания, то взаимодействие сульфатов вод и углеводородов вблизи нефтяных и газовых залежей приводит к формированию гидрогеохимического ореола с пониженной сульфатностью [Карцев, 1972; и др.], и наоборот, при отсутствии гипсоносных толщ и общей низкой сульфатности подземных вод повышенное содержание сернистых соединений в нефтях может привести к обогащению приконтурных вод биогенной серой.

Вблизи водонефтяного контакта интенсивно протекают реакции изотопного обмена и фракционирования. Наиболее заметно их проявление для изотопов углерода, серы, азота. Определенные изменения претерпевает также изотопный состав водорода и кислорода. Однако в целом вопросы изотопного фракционирования вблизи залежей углеводородов еще слабо изучены, хотя и заслуживают самого пристального внимания геохимиков. Представляет интерес, например, распределение вблизи залежей нефти изотопов углерода гидрокарбонат-иона. Как показали исследования подземных вод Советского нефтяного месторождения в Томской области, здесь наряду с общим снижением концентрации тяжелого изотопа C^{13} с глубиной (δC^{13} изменяется от —1,29% в палеогеновых до —2,33% в валанжинских отложениях) наблюдается заметное облегчение изотопного состава углерода с приближением к водонефтяному контакту (δC^{13} изменяется от —2,33% в 3000 м до —2,57% в 600 м от ВНК в пласте $Б_8$).

В заключение отметим, что оценка перспектив нефтегазоносности бассейнов и даже отдельных комплексов по гидрогеохимическим показателям неравнозначна и зависит от многих факторов, ведущими из которых являются обогащенность пород рассеянным органическим веществом, состав и степень его преобразованности, длительность существования системы, геохимические особенности содержащихся в воде компонентов и т. д. Этим в какой-то мере и объясняется своеобразие гидрогеологических условий различных нефтегазоносных бассейнов, определяющее, в свою очередь, специфический комплекс региональных и локальных современных и палеогидрогеологических нефтепоисковых показателей как в качественном, так и особенно в количественном отношении. Состав подземных вод зависит от стадии преобразования горных пород и органического вещества и несет черты всей истории развития нефтегазоносной системы. Поэтому

любой гидрогеологический, равно как и любой геологический показатель, имеет нефтепоисковое значение, отражая прежде всего условия переформирования (сохранения или разрушения) залежей нефти и газа (см. раздел 9.4).

9.3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ВОД СОЛЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Соляные залежи весьма разнообразны как по составу слагающих их минералов, так и по литолого-фациальной принадлежности, во многом обусловленной типом бассейнов и историей геологического развития последних. Указанные факторы в сочетании с ландшафтно-климатическими во многом определяют и гидрогеохимические особенности месторождений солей. Это убедительно показано в работах М. Г. Валяшко (1962), А. И. Дзенс-Литовского (1955, 1964), А. А. Иванова (1953), И. К. Зайцева (1958), Е. В. Пиннекера (1966), П. П. Климентова, А. М. Овчинникова (1966) и других исследователей.

Одним из главных условий, во многом формирующим геохимические типы подземных вод в пределах соленосных толщ, является сложность минералогического состава соляных залежей. По этому показателю среди месторождений солей можно выделить две группы: простые (галитовые, содовые, гипсовые, мирабилитовые — соли натрия и кальция) и сложные (соли калия, магния и бора — карналлит, каинит, лангбейнит, калиборит и др.). Образование этих групп связано в значительной степени, как отмечают М. Г. Валяшко и др. (1966), с циклами развития солеродных бассейнов.

Значительная обогащенность подземных вод ионами в пределах соляных месторождений обусловливается прежде всего высокой степенью растворимости солей, особенно хлоридных . Состав и минерализация растворов в пределах рассматриваемых залежей определяются в значительной степени генетическим типом подземных вод.

Инфильтрогенные воды в верхних гидродинамических зонах формируют свой состав в основном за счет растворения соляных пластов и имеют близкий к последним комплекс макро- и микрокомпонентов. Гораздо сложнее выглядят процессы образования состава седиментогенных вод, контактирующих с соляными залежами. В этом случае он определяется генетическим родством с солями и степенью растворимости последних. Как правило, седиментогенные воды соляных месторождений имеют повышенную минерализацию, преимущественно хлоридный состав и богатый комплекс микрокомпонентов (см. гл. 7).

Формирование подземных вод во многом определяется минералогическими особенностями солей и вмещающих пород. Так, за счет *гипсово-ангидритовых* отложений, обладающих сравнительно невысокой растворимостью, образуются сульфатные или хлоридно-сульфатные воды. Последние формируются с участием хлоридно-сульфатных, натриево-магниевых седиментогенных вод. Сульфатные разности в пределах этих залежей появляются в основном при растворении гипса и ангидрита инфильтрогенными водами. Смешение инфильтрогенных растворов с седиментогенными в пределах сульфатных отложений способствует формированию в них в основном хлоридно-сульфатных натриевых вод с минерализацией, значительно уступающей солености морской воды, при более высокой концентрации гидрокарбонат-иона и кальция [Питьева, 1978]. При растворении расположенных близко к поверхности гипсовых залежей инфильтрогенными водами образуются сульфатные кальциевые воды относительно невысокой минерализации.

Залежи *сульфатно-натриевых солей*, растворяясь, образуют воды одноименного состава, обладающие повышенной общей минерализацией.

Необходимо отметить, что воды такого состава широко развиты вблизи месторождений мирабилита, формирующихся в аридном климате в современных условиях (Кулунда и другие районы). Воды месторождений сульфатных солей нередко характеризуются повышенными содержаниями микрокомпонентов: брома, стронция, лития и др.

Широко развитые в природе *месторождения галита* характеризуются наличием вод хлоридно-натриевого состава с общей минерализацией, как правило, около 300 г/л. Частое присутствие в галитовых толщах сульфатов кальция способствует появлению в находящихся здесь растворах заметных количеств Ca^{2+} и SO_4^{2-}, а при наличии сильвина, карналлита — также и калия. Химический состав вод этих месторождений формируется за счет взаимодействия инфильтрогенных растворов с галитом, что подтверждается содержанием целого ряда ионов и значениями бром-хлорного, бор-хлорного и других коэффициентов. Минерализация этих вод несколько возрастает по мере роста глубины их залегания. При этом в глубоких горизонтах возможно смешение с оставшейся там частью седиментогенных вод. Отмечено достаточно четко выраженное обогащение хлоридных натриевых вод магнием при появлении в соленосных толщах магниевых солей. Данный процесс при повышенной концентрации последних может привести к преобладанию ионов магния над натрием. Этот тип вод имеет высокую минерализацию (более 200 г/л) и значительные количества микрокомпонентов.

Большой интерес у гидрогеологов вызывают процессы формирования химического состава подземных вод, протекающие при наличии в соляных залежах *калийных минералов*. Расшифровка их дает возможность эффективно использовать гидрогеохимический метод для поисков месторождений этого типа солей. Данному вопросу посвящены работы М. Г. Валяшко и др. (1966), Е. В. Пиннекера (1966, 1969) и других авторов.

Подземные воды калийных месторождений — это рассолы с высокой концентрацией хлора, брома, кальция, натрия, магния, содержащие значительные количества калия и различных микрокомпонентов. Среди них выделяются две разновидности: захороненные маточные рассолы солеродных бассейнов и рассолы выщелачивания, сформировавшиеся за счет растворения залежей инфильтрогенными водами. Различать эти рассолы между собой трудно, что связано с близостью их химического состава. Индикаторами маточных рассолов могут служить магний и бром, причем интересен магний, связанный с хлором. Поэтому В. Г. Валяшко для выделения маточных рассолов предлагает пользоваться магний-хлорным отношением, дополняя его величинами отношений брома к хлору и натрия к хлору. Воды калийных месторождений, как правило, характеризуются повышенными значениями отношений калия к хлору, калия к сумме солей и калия к брому [Пиннекер, 1969].

Формирование подземных вод во многом зависит от расположения их относительно залежи. Надсолевые воды часто вызывают размыв месторождений, образование соляного карста и вынос растворенного вещества. Их состав характеризуется закономерным возрастанием общей минерализации и содержаний ряда ионов по мере приближения к пластам солей. Примерно те же особенности химического состава характерны и для околосолевых вод, хотя они могут характеризоваться меньшими скоростями движения и часто более высокой концентрацией солей, возрастающей за счет воздействия захороненных вод. Межсолевые и подсолевые воды характеризуются более устойчивым режимом, высокой концентрацией макро- и микрокомпонентов, нередко преобладанием седиментогенной составляющей. Все эти типы вод с той или иной степенью полноты отражают состав характеризуемых месторождений.

Таблица 9.5

Характеристика состава вод рудных месторождений [Методическое руководство..., 1973]

Типы вмещающих пород	Типы месторождений	Комплекс микрокомпонентов и другие характеристики подземных вод		
		Зона водообмена		
		интенсивного	замедленного	весьма затрудненного
1	2	3	4	5
		Воды сульфидных месторождений		
Основные и ультраосновные	Медно-никелевые	К—Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Zn, Pb, Sn, Ti, V, Mo, Ba, Be, Zr, As, Mn; содержания основных элементов 0,01—10, иногда до сотен мг/л; SO_4 — десятые доли и единицы г/л; pH 4—7,2; Т — сульфатный железистый; характерно повышенное содержание углекислоты; М 1—10 г/л	К — Cu, Ni, Pb, Zn, Ag, Co, V, Cr, Ti, Mn, Ba; содержания основных элементов — десятки мкг/л, SO_4 — десятки мг/л; pH 7,5—8, Т — обычно гидрокарбонатно-хлоридный натриевый; присутствует сероводород; М 200—400 мг/л	К — Cu, Ni, Co, Ag, Zn, Fe, Pb, Cr, Ba Be, V, Zr, As, Ti, Mo, Sn, Mn; содержания основных элементов в зоне окисления 0,1—100 мг/л, иногда до нескольких г/л; SO_4— 1—100 г/л; pH 1,8—7; Т — сульфатный железисто-никелевый, характерно; высокое содержание CO_2 и иногда H_2SO_4 М до сотен г/л
Метаморфические (гидротермальноизменённые)	Медно-колчеданные	К — Cu, Zn, Fe, Al, Pb, Mo, Mn, As, Ag, Hg; содержания тяжелых металлов высокие (Cu 0,3—674; Zn 0,2—500; Fe 0,2—5800 мг/л); SO_4 — от десятых долей до нескольких сотен г/л; pH 2,8—8,6; Т —сульфатный железистый или железисто-алюминиевый; характерно наличие CO_2 и H_2SO_4; М достигает нескольких сотен г/л	К — Cu, Zn, Pb, Mo; содержания металлов от тысячных до десятых долей мг/л; SO_4 — до 100 мг/л; pH 7,0—7,6; Т — хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый; М 5—8 г/л	—
	Полиметаллические	К — Pb, Cu, Zn, Ag, Ni, Co, Mo, Ba, Cd, Sn, Ti, V, Cr; содержания основных элементов — десятые доли, иногда несколько десятков мг/л; SO_4 — до 200 мг/л; pH 5,5—7,2; Т-гидрокарбонатно-сульфатный; М 0,5—1 г/л	К — Pb, Cu, Zn, Ni, Ag, As, Sn; содержания основных элементов — сотые и десятые доли мг/л; SO_4 — до 200 мг/л; pH 6,3—7,2; Т — сульфатно-гидрокарбонатный; М 0,2—0,4 г/л	—
		К — Cu, Co, Fe, As, Ni, Zn, Ba, Ag, Mo, Mn, Pb, Cr, V, Zr, Be, Sn, Sb; содержания ос-	К — Cu, As, Zn, Co, Ni, Pb, Zr, Sn; содержания основных элементов — единицы и	

Медно-кобальтовые	новных элементов—десятки и сотни мкг/л; SO_4 до 100 мг/л; pH 6,2—7,2; Т-гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый; характерно высокое содержание As и Co; М 0,2—0,4г/л	десятки мкг/л; SO_4 — единицы мг/л; pH 7—7,4; Т — гидрокарбонатный магниево-кальциевый; М 0,2—0,4 г/л	
Борнит-халькопиритовые	К — Cu, Ag, Pb, Zn, As, Mo, Ti, Sb, Ni, Cr, Cd, Sn; содержания основных элементов-десятки мкг/л; среда слабощелочная; Т-гидрокарбонатный; М 0,2—0,4 г/л	—	К — Cu, Ag, Pb, Zn, As, Ti, Mo, Sb, Ni, Cd, Sn; содержания элементов — сотни иногда тысячи мкг/л; Т — гидрокарбонатный; характерно высокое содержание меди; М>>0,5 г/л
Медно-молибденовые и молибденовые	К — Mo, Mn, Ti, Cu, Ni, V, Zr, Be, Pb, Ba, Ag, Co, Sn, Y, Ga, La, Bi, Zn, Cr, Sb, Cd, W, As; содержания молибдена-десятые доли и единицы мг/л; характерно наличие десульфурирующих и тионовых бактерий	—	—
Сурьмяные	К — Sb, As, Pb, Zn, Ag, Bi, Cu, Ni, Co, Sn, Mn, Ba, Ti, V, Cr, Zr, Be; содержания основных элементов — десятки и сотни мкг/л, реже до единиц мг/л; SO_4 — до 50 мг/л; pH 5,6—7,0; Т-гидрокарбонатно-сульфатный натриевый и натриево-кальциевый; характерно высокое содержание Sb; М 0,05—1 г/л	К — Sb, As, Pb, Zn, Ag, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Ti; содержания основных элементов—единицы и десятки мкг/л; SO_4 — единицы мг/л; pH 7,0—7,6; Т — гидрокарбонатный кальциево-натриевый и кальциево-магниевый; М 0,1—0,4 г/л	—
Ртутные	К — Hg, Sb, As, Cu, Pb, Zn, Ni—Sn и др; содержания основных элементов, десятки и сотни мкг/л; среда нейтральная	—	—
Урановосульфидные	К — As, U, Cu, Zn, Pb, Ni, Ga, Mo, Ba, Au, Be, Mn, Co, Sn, Cd, Ag; содержания основных элементов — несколько мг/л; pH 4,2—6,5; Т-сульфатный или сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-натриевый; характерны высокие содержания As и P; М 0,6—2 г/л	К — U, Pb, Ni, Ga, Mo, Ba, Sr, Cu;, pH 6,5—7,2; Т — гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый; М 0,3—0,5 г/л	

Окончание табл. 9.5

1	2	3	4	5
Метаморфические (гидротермально измененные)	Золото-сульфидные; золото-мышьяковые; золото-висмутовые	К — As, Au, Bi, Pb, Cu, Zn, Mo, Ag, Sb, Sn, Fe; содержания основных элементов — десятки и сотни, реже тысячи мкг/л	К — As, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, Mn, Ni, Co; содержания основных элементов — десятки и сотни мг/л; SO_4 — единицы мг/л; pH 7,2—7,6; Т — гидрокарбонатный; М до 0,1 г/л	—
		Воды силикатных и окисных месторождений		
Кислые и щелочные	Олово-вольфрамовые пегматитовые	К — W, Sn, Bi, Ni, Zr, Sb, Cr, As, Pb, Cu, Zn, Ba; содержания основных элементов — десятки мкг/л; SO_4 — до 50 мг/л; pH 6,5—7,2; Т-гидрокарбонатный, реже гидрокарбонатно-сульфатный; М 0,05—0,1 г/л	—	К — W, Sn, Sb, Bi, As, Pb, Cu, Ni, Zn; содержания основных элементов — десятки и сотни мкг/л; SO_4 отсутствует; pH 7,2—7,6; Т — гидрокарбонатный; М 0,1—0,3 г/л
	Бериллиевые, пегматитовые	К — Be, Mo, Zr, Sn, W, Pb, Cu, Zn, Ba, As, Ni, V, Mn, Ti; содержания основных элементов — десятки мкг/л; SO_4 отсутствует; pH 6,8—7,4; Т-гидрокарбонатный; М 0,2—0,3 г/л	—	К — Bi, Mo, Zr, W, Pb, As, Cu, Zn, Ni; содержания основных элементов — десятки и сотни мкг/л; SO_4 отсутствует; Т — гидрокарбонатный; М 0,1—0,3 г/л
Метаморфические (скарны)	Осадочно-вулканогенные	К — B, F, K, Li, As, Sb, NH_4	—	—
	Месторождения бора	К — B, F, Cu, Zn, As, Hg, Pb	—	—

Флора выветривания		
Оловянное	К — Sn, W, Mo, Cu, Zn, Mn, Ti; содержания основных элементов-десятые доли и единицы мкг/л; Т-гидрокарбонатный; М 0,1—0,2 г/л	—
Литохимическое	К — Ti, Zr, Cr, V, Be, Sn, Ag, Ni, Co; содержания основных элементов 0,5, чаще 0,01—0,1 мг/л; Т-гидрокарбонатный кальциевый; М 0,2—0,3 г/л	—

Примечание. К — комплекс элементов, установленный в водах. Подчеркнуты основные (ведущие) элементы. Как правило, они являются рудообразующими. Т — тип вод по химическому составу.

9.4. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Исходные данные, послужившие началом практической разработки гидрогеохимического метода поисков, были получены в 30—40-х годах текущего столетия после появления фундаментальных геохимических трудов В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, хотя вопрос о возможности его применения в общем виде ставился гораздо раньше, например, в известной работе М. В. Ломоносова «О слоях земных». Интересные материалы по составу водных потоков рассеяния рудных месторождений были получены в СССР Е. А. Сергеевым (1946) на Рудном Алтае, в Нигерии — Дж. с. Веббом и А. П. Мильманом и рядом других исследователей после разработки Л. С. Хаффом методики, весьма чувствительной на тяжелые металлы. Результаты изучения состава вод в районах рудных месторождений были обобщены А. М. Овчинниковым (1947), который показал самостоятельность и специфичность гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений. Длительное время и весьма эффективно используются гидрогеохимические данные для обнаружения месторождений солей. Успешно применяется этот метод также и при прогнозировании нефтегазоносных площадей. Значительный вклад в обоснование и развитие этого направления был сделан В. А. Сулиным, М. Е. Альтовским и другими исследователями.

Гидрогеохимический метод поисков рудных месторождений, позволивший обнаружить в различных геологических структурах месторождения полиметаллов, меди, никеля, редких элементов, молибдена, урана, находит применение во всех ландшафтных зонах и включает поиски глубокозалегающих тел. Установленные в процессе гидрогеохимических исследований закономерности формирования состава подземных вод используются в процессе выполнения работ, связанных с выделением перспективных водных потоков рассеяния рудных месторождений, определением ориентировочного состава и примерной глубины залегания прогнозируемых рудных тел. Делаются попытки применения гидрогеохимических данных для определения ориентировочных масштабов ожидаемого оруденения. Интерпретация результатов, получаемых при поисковых гидро-

геохимических работах, производится с учетом геологического строения, ландшафтных факторов, типов и режима подземных вод и ряда других особенностей изучаемых территорий. Большое место отводится при этом сопоставлению гидрогеохимических данных с результатами других геохимических исследований [Удодов и др., 1962; Методическое руководство..., 1973; Голева, 1968, 1978], обработке материалов режимных наблюдений, определению форм нахождения элементов в водах, выявлению в них парагенетических комплексов рудообразующих элементов и их спутников, различных геохимических барьеров, анализу палеогидрогеологической обстановки. Существенное значение имеет определение корреляционных зависимостей между отдельными компонентами химического состава воды, а также между ними и общей минерализацией. При интерпретации данных учитываются выявленные к настоящему времени гидрогеохимические признаки зон минерализации [Голева и др., 1968; Голева, 1978; Методическое руководство..., 1973]. Наиболее характерные из них приведены в табл. 9.5. Необходимо отметить, что к настоящему времени недостаточно выяснены гидрогеохимические показатели, характеризующие глубокозалегающие месторождения, о чем свидетельствуют, в частности, результаты посвященного этой проблеме Всесоюзного гидрогеохимического совещания (Томск, 1978 г.).

В процессе анализа результатов поисковых гидрогеохимических работ особое внимание уделяется выявлению перспективных водных потоков рассеяния. Этот вопрос весьма актуален, так как неудовлетворительное его решение приводит к накоплению большого числа непроверенных разведочными работами гидрогеохимических аномалий. Для оценки поисковой значимости гидрогеохимических материалов предлагается тщательная математическая их обработка [Голева, 1978], исследование термодинамики процессов в системе вода — горная порода [Шварцев, 1978], изучение химического состава поровых растворов и обитающей в них микрофлоры [Поровые растворы, 1981] и другие приемы, рекомендованные, например, Е. Е. Беляковой [Гидрохимический метод..., 1962]. Развитие исследований в данном направлении должно быть одной из первоочередных задач поисковой гидрогеохимии. Заслуживают внимания также работы по составлению гидрогеохимических карт различного масштаба и назначения. Их широкое использование обеспечивает более эффективное решение вопросов по оценке перспективности на полезные ископаемые как локальных участков в связи с обнаружением отдельных рудных тел, так и больших регионов, о чем свидетельствует опыт ВСЕГЕИ, ТПИ, ВСЕГИНГЕО и других организаций.

Успех гидрогеохимических поисков зон минерализации во многом определяется тщательностью анализа особенностей геологического строения изучаемых территорий и в первую очередь — выявлением роли разрывных тектонических нарушений в формировании перспективных водных потоков рассеяния. В этом отношении несомненный интерес представляет опыт разработки показателей, позволяющих относить гидрогеохимические аномалии к определенному типу разломов (глубинным, зонам локальной трещиноватости и т. д.). Эти данные позволили, в частности, дать перспективную оценку на полезные ископаемые такой геологической структуры, как Томь-Колыванская складчатая зона [Удодов и др., 1971].

Актуальные задачи в области совершенствования гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений — разработка теории формирования водных потоков рассеяния рудных месторождений, совершенствование методов математической обработки гидрогеохимических данных, выяснение критериев, позволяющих более точно прогнозировать местоположение ожидаемых рудных тел и давать примерную оценку их мощности. Необходимо также совершенствовать методику химических определений содержаний элементов в водах и методы полевых гидрогеохимических работ.

Гидрогеохимические поиски месторождений нефти и газа, основанные на факте существования ореолов рассеяния залежей углеводородов в подземной гидросфере, заключаются прежде всего в изучении химического, органического, микрокомпонентного, газового, изотопного и микробиологического состава подземных вод, интерпретируемого с учетом типа нефтегазоносных структур, истории их развития, гидрогеологических и гидрогеохимических условий, степени катагенетического и других видов геохимического изменения пород и органического вещества. Подобный подход к данному вопросу четко прослеживается в работах М. Е. Альтовского, В. А. Сулина, А. А. Карцева, М. С. Гуревича, В. Н. Корценштейна, В. А. Кротовой, В. М. Матусевича и др. При изучении состава подземных вод в нефтепоисковых целях серьезное внимание уделяется прежде всего получению качественных проб воды из соответствующих водоносных горизонтов (без примеси бурового раствора), позволяющих получить количественные значения региональных и локальных показателей нефтегазоносности, специфичные для различных геологических структур. В обобщенном виде они представлены в табл. 9.6.

Наиболее важными нефтегазопоисковыми гидрогеохимическими признаками являются газонасыщенность подземных вод, состав водорастворенных газов и органических веществ. Использование этих показателей позволяет выделять как крупные нефтегазоносные территории, так и локальные площади. Например, использование данных по упругости растворенных газов на первых этапах изучения Западно-Сибирского артезианского бассейна позволило Н. Н. Ростовцеву (1950) обосновать перспективность на нефть и газ этой провинции. Дальнейшие исследования показали, что основные нефтегазоносные районы и зоны бассейна оконтуриваются значениями газового фактора более 1 л/л, упругости растворенных газов более 0,7, концентраций тяжелых углеводородов более 2% и жирных кислот более 250 мг/л [Назаров, 1977]. По данным М. И. Зейдельсона (1976), региональная граница промышленной нефтеносности в терригенном девоне на востоке Русской платформы проводится по изолинии общей газонасыщенности 0,25—0,3 л/л и содержанию углеводородов в составе водорастворенных газов 25—30%.

При оценке продуктивности локальных структур наряду с повышенными относительно фона значениями указанных показателей прямое нефтепоисковое значение приобретает бензол, изотопы углерода гидрокарбонат-ионов, аквабитумоиды, некоторые рудные элементы (например, никель, кобальт, серебро, молибден и особенно ртуть), иногда радий (см. табл. 9.3 и 9.6). Дискутируется вопрос и о локальном нефтепоисковом значении изотопов водорода и кислорода, а также некоторых ионно-солевых показателей.

Определенный интерес при оценке перспектив нефтегазоносности территорий представляют результаты гидрогеохимического опробования относительно неглубоко залегающих (до 100—200 м) водоносных горизонтов, ниже которых расположены продуктивные нефтегазоносные пласты [Соколов, 1959].

Применение рассматриваемого метода связано с решением ряда серьезных задач, среди которых необходимо отметить такие, как выяснение надежности поисковых признаков в конкретных районах, их генезис и режим, вопросы комплексирования различных видов опробования, проверка качества и степени близости к природной обстановке используемых для анализа проб воды и газа, выявление параметров (зональности, конфигурации, размеров) и контрастности водных ореолов рассеяния нефтегазовых залежей для различных литолого-структурных условий.

Гидрогеохимические поиски соляных месторождений практикуются достаточно длительное время — источники соленых вод часто считались показателями соответствующих залежей солей. Между составом соляных

Таблица 9.6

Классификационная схема нефтепоисковых гидрогеологических показателей

Показатели → ↓			региональные			локальные		
			условий формирования залежей нефти и газа (сохранения или разрушения)	нефте-или газообразования	нефте-или газонакопления*	наличия нефти*	наличия газа*	наличия зон перетока или ловушек
Современные	гидрогеодинамические		Тип водонапорной системы, гидродинамическая зональность, $\alpha_н > 5i$, $\alpha_г \geqslant i$, $v < v_{кр}$ $P_в$ и др.					$\pm P_в$
	гидрогеотермические		Гидрогеотермическая зональность, T и др.					$\pm \Delta T$
	гидрогеохимические	ионно-солевые	M, Cl, Na, K, Mg, Br, I, NH_4, HCO_3, SO_4 и др.	I, NH_4, HS, HCO_3, SO_4		SO_4, H_2S, Si?	I?	±
		газовые	Г, $P_г$, CH_4, ТУ, N_2, CO_2, H_2, He, Ar, H_2S и др.	Г, $P_г$, CH_4, ТУ N_2, H_2S	Г>1,0 л/л, ТУ>2%, $P_г/P_в$ > >0,7, CH_4> >0,9 л/л, N_2> >0,2 л/л, $P_г$	Г>1,5 л/л, $P_г/P_в$ >0,7, ТУ>4%, CH_4> >1,2 л/л, N_2> >0,3 л/л	CH_4>1,5 л/л, Г>2 л/л, $P_г/P_в$ > >0,7, $P_г$, газы-примеси	±
		органические	$C_б$, $N_б$, $P_{орг}$, $S_{орг}$, АБ, ГК, ФК, ОК, НК, АмК, бензол, толуол, битумы, жиры, фенолы, белки, амины, углеводы, спирты и др.	$C_б$, $N_б$, $P_{орг}$, $S_{орг}$, АмК, ОК, НК, фенол, бензол, битумы, белки, жиры, толуол, амины	ОК>250 мг/л НК, АмК, $C_б$, $N_б$, бензол, жиры, толуол, АБ	Бензол>1 мг/л, ОК>3000 мг/л, НК АмК, АБ, $S_{орг}$, $P_{орг}$		±

Палеогидрогеологические	гидрогеохимические	изотопные	δD, δO^{18}, δC^{13}, δN^{15}, δS^{34}, δCa^{48}, δSr^{87} и др.	(δC^{13}, δN^{15}, δS^{34})?		(δC^{13}, δN^{15}, δS^{34}, δO^{18})?	δC^{13}?	±
		микрокомпонентные	Me, Ba, Sr, Li, Rb, Cr, Co, Ni, Cu, V, Mo, Mn, Ag и др.	(Me, Co, Ni, Cu, Mo, V, Ag)?		(Me, Ni, Ra, Co, Cu, Mo)?	Hg?	±
		микробиологические	Углеводород-, бензол-, и фенолобразующие (окисляющие), нитрифицирующие, сульфатредуцирующие и другие бактерии			?	?	±
		физико-химические	pH, Eh и др.					±
	гидрогеодинамические		t_e/t_i, $v<v_{кр}$, малые ПИИВ и др.					палеопьезоминимумы
	гидрогеотермические		Палеотемпературы и др.					палеотермы
	гидрогеохимически-		Возраст и палеосостав вод, вторичный цемент, поровые растворы, газовожидкие включения, палеосостав пород, $t_{ок}>t_{н/г}$ и др.					жидкие включения
			Качественные		Количественные			

Примечание. $\alpha_н$ и $\alpha_г$ — углы падения крыльев структуры нефтяных и газовых залежей; i — гидравлический уклон; v — скорость воды: $v_{кр}$ — критически допустимая скорость воды; Cl, Ca, H_2S, CH_4, I и др.—химические компоненты воды; М—минерализация воды; Ме—сумма металлов (микрокомпонентов) в воде Г—газовый фактор; $P_г$—упругость растворенных газов; $P_в$—гидростатическое давление; T—температура; ТУ—сумма тяжелых углеводородных газов; $C_б$ $N_б$ — битумные углерод и азот; $P_{орг}$, $S_{орг}$ — органические фосфор и сера; ОК, НК, АмК, ГК, ФК — кислоты: органические, нафтеновые, аминокислоты, гуминовые и фульватные; АБ — аквабитумоиды; ПИИВ — показатель интенсивности инфильтрационного водообмена; δD, δO^{18}, δCa^{48}, δC^{13}, δN^{15}, δS^{34} —относительные концентрации изотопов; t_e и t_i — продолжительность элизионных и инфильтрационных водообменов; $t_{ок}$ — время полного окисления залежей; $t_{н(г)}$ —возраст залежи нефти (газа); * — цифры даны для нефтегазоносных районов Томской области; ± — положительные или отрицательные аномалии; I? — показатели, нефтепоисковое значение которых требует дополнительного уточнения.

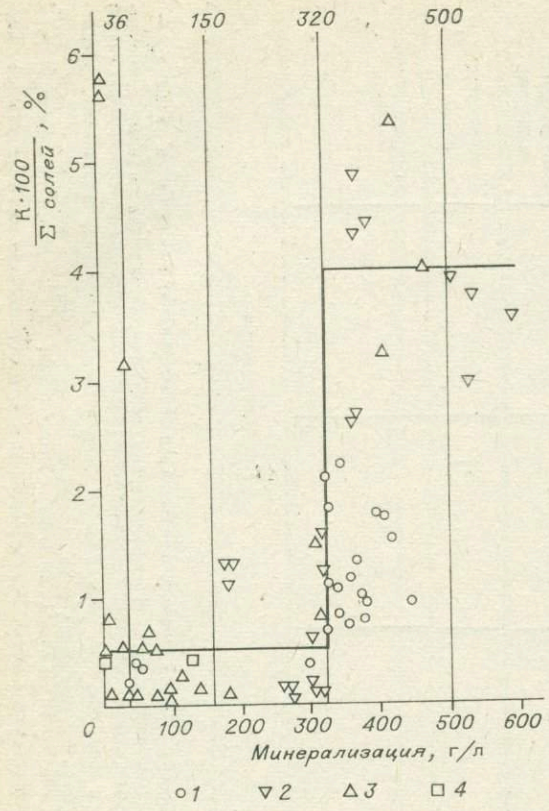


Рис. 9.3. Зависимость процентного содержания калия от минерализации рассолов Ангаро-Ленского бассейна.

Рассолы: *1* — терригенной формации, *2* — галогенной, *3* — карбонатной, *4* — надсолевых отложений.

пластов и растворяющих их инфильтрогенных вод, особенно неглубокой циркуляции, имеется достаточно четкая корреляция, что позволяет для этого типа вод уверенно интерпретировать результаты гидрогеохимических работ. Значительная часть месторождений солей была обнаружена или по выходам засоленных вод на поверхность, или по опробованию их при вскрытии скважинами.

Гораздо сложнее решаются вопросы интерпретации при анализе результатов опробования глубокозалегающих седиментогенных или смешанных (седиментогенных и инфильтрогенных) вод. В этом случае приходится использовать значения различных отношений между содержащимися в воде компонентами, данные по изотопному составу воды, а также проводить тщательный анализ палеогидрогеологических условий изучаемой гидрогеологической структуры. Так, в работе М. Г. Валяшко и др. (1966) предлагается использовать при поисках галитовых залежей значения натрий-хлорного коэффициента $>0{,}85$ (при величине минерализации воды до 150 г/л), бром-хлорного $<0{,}2$—$0{,}3$, магний-хлорного $<1{,}0$. Для обнаружения гидрогеохимическим методом калийных залежей рекомендуются величины коэффициента Br/Cl до 1,0, K/Cl чаще всего >20 (до 100), K/Br при минерализации рассола до 200 г/л, как правило, значительно >3.

По данным Е. В. Пиннекера (1966), поиски калийных месторождений можно осуществлять, применяя наряду с другими показателями величину калийного коэффициента подземных вод $\frac{K \cdot 100}{\Sigma_{\text{солей}}}$ и магний-хлорного отношения (рис. 9.3). Повышенные значения последнего указывают на возможность выщелачивания карналлитовых залежей. Е. В. Пиннекером сделан также вывод о том, что высокая калиеносность не только рассольных вод выщелачивания, но и сложных по генезису сильнометаморфизованных концентрированных рассолов может быть в ряде случаев обусловлена наличием калийных солей в галогенных отложениях.

Используя аномальные значения калийного коэффициента ($>0{,}5$) при абсолютном содержании калия 0,5—2,5 г/л и выше в водах отдельных скважин и источников Сибирской платформы, Е. В. Пиннекер выделил несколько перспективных на калийные соли районов: Канско-Тасеевский, Непско-Тунгусский, Чаинско-Соляновский, Кутуликско-Шелонинский и др. Эти прогнозы подтверждены также результатами проведенных здесь других видов поисковых работ и открытием калиеносного бассейна.

ЛИТЕРАТУРА

Албул С. П. Рудопоисковая гидрогеохимия. М.: Изд-во. Ун-та Дружбы народов, 1969. 344 с.

Бродский А. А. Гидрогеохимический метод поисков меди. М.: Госгеолтехиздат, 1966. 83 с.

Валуконис Г. Ю., Ходьков А. Е. Роль подземных вод в формировании месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1978. 296 с.

Верзилин Н. Н. Роль живого вещества в энергетике горообразования.— Докл. АН СССР, т. 237, № 1, 1977, с. 168—170.

Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 398 с.

Валяшко М. Г., Жеребцова И. К., Садыков Л. З. Геохимические методы поисков месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1966. 72 с.

Вышемирский В. С., Жутовт А. К., Зингеров А. С. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности промежуточного комплекса Западно-Сибирской плиты.— Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 1, с. 932—935.

Гидрогеохимические исследования Колывань-Томской складчатой зоны/Удодов П. А., Паршин П. Н., Левашов Б. М. и др. Томск, 1971. 283 с.

Гидрохимический метод поисков рудных месторождений/Белякова Е. Е., Резников А. А., Крамаренко Л. Е. и др. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 268 с.

Гинзбург И. И., Яшина Р. С., Матвеева Л. А. и др. Разложение некоторых минералов органическими кислотами. — В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М.: Недра, 1968. 292 с.

Голева Г. А. Методические основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений и задачи их дальнейшего усовершенствования.— Сов. геология, 1978. № 5, с. 28—43.

Голева Г. А., Крайнов С. Р., Соколов И. Ю. Методические указания по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений. М.: Недра, 1968. 91 с.

Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 272 с.

Дзенс-Литовский А. И. О формировании и классификации подземных вод соляных месторождений и соляных озер.— Сов. геология, 1955, сб. 44, с. 62—77.

Дзенс-Литовский А. И. Гидрогеологические условия формирования вод и рассолов галогенных формаций СССР.— В кн.: Труды Всесоюзного научно-исследовательского института галургии. Вып. 46. Л., 1964, с. 3—25.

Евсеева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1962. 228 с.

Заварзин Г. А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 320 с.

Зайцев И. К. Подземные воды Иркутского амфитеатра как полезное ископаемое и как поисковый критерий.— Сов. геология, 1958, № 10.

Зейдельсон М. И. Оценка региональных перспектив нефтегазоносности по гидрогеологическим показателям методом сравнительного анализа (на примере восточных и центральных районов Русской платформы).— В кн.: Проблемы геологии нефти. Вып. 8. Геохимия и гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., 1976, с. 15—23.

Зингер А. С. Газогидрохимические критерии нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья). Саратов, 1966. 475 с.

Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1973. 224 с.

Иванов А. А. Основы геологии и методики поисков, разведки и оценки месторождений минеральных солей. М.: Госгеолтехиздат, 1953.

Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1972. 280 с.

Климентов П. П., Овчинников А. М. Гидрогеология месторождений твердых полезных ископаемых. Ч. I. М.: Недра, 1966. 200 с.

Колодий В. В. Гидрогеология плиоценовых отложений Западно-Туркменской области. М.: Недра, 1969. 199 с.

Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. Киев: Наукова Думка, 1975. 122 с.

Колотов Б. А. и др. О соотношении истинных и коллоидных форм миграции золота в водах зоны гипергенеза рудных месторождений.— Геохимия, 1980, № 7, с. 1104—1106.

Крайнов С. Р. Гидрогеохимический метод поисков месторождений бора. М.: Недра, 1964. 210 с.

Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М.: Недра, 1975. 248 с.

Маркасян Г. Е. Новая миксотрофная тионовая бактерия, развивающаяся в кислой среде.— Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 5, с. 1205—1208.

Матусевич В. М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 157 с.
Матусевич В. М., Попов В. К. Микрокомпоненты в подземных водах — показатели нефтегазоносности.— Изв. вузов. Нефть и газ, 1978, № 8, с. 3—8.
Методическое руководство по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений/Удодов П. А., Шварцев С. Л., Рассказов Н. М. и др. М.: Недра, 1973. 184 с.
Назаров А. Д. Гидрогеологические показатели нефтегазоносности.— В кн.: Методы и средства разведки месторождений полезных ископаемых. Томск, 1977, с. 10—13.
Назаров А. Д., Удодов П. А., Рассказов Н. М., Быков В. Г. Гидрогеохимические условия нефтегазоносных районов Томской области.— Изв. Томского политехн. ин-та, 1975, т. 297, с. 118—123.
Нелюбин В. В., Обидин Н. И., Розин А. А., Ставицкий Б. Н. Нижний гидрогеологический этаж.— В кн.: Гидрогеология СССР. т. 16. Западно-Сибирская равнина. М.: Недра, 1970, с. 130—181.
Овчинников А. М. Основные принципы применения гидрогеологических критериев к поискам месторождений полезных ископаемых.— Вопр. теор. и прикл. геологии, 1947, № 2.
Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966.
Пиннекер Е. В. Применение гидрогеохимических методов для оценки перспектив калиеносности юга Сибирской платформы. Томск, 1969, с. 64—67.
Питьева К. Е. Гидрогеохимия. М.: Изд-во МГУ, 1978. 325 с.
Поровые растворы горных пород как среда обитания микроорганизмов/Удодов П. А., Коробейникова Е. С., Рассказов Н. М. и др. Новосибирск: Наука, 1980. 160с.
Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. М.: Гидрометеоиздат, 1969. 334 с.
Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана/Куцель Е. Е., Токарев А. Н., Перельман А. И. и др. М.: Недра, 1975. 255 с.
Рассказов Н. М. Экспериментальное изучение процессов электрохимического растворения смесей арсенидов и сульфидов.— Вестн. ЛГУ. Серия геол. и геогр., 1963, вып. 2, № 12, с. 59—61.
Рассказов Н. М. Результаты гидрогеохимических исследований района хребта Кирса (Западный Саян).— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири. Томск, 1964, с. 417—420.
Ростовцев Н. Н. К методике поисков нефти и газа в платформенных областях.— Разведка недр, 1950, № 2.
Савченко В. П., Виноградов В. Л., Яковлев Ю. И. Лобовой и тыловой эффект и его поисковое значение.— Геол. нефти и газа, 1965, № 7.
Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 160 с.
Сергеев Е. А. Исследование вод как средство поисков полиметаллических месторождений.— Разведка недр, 1946, вып. 12, № 2, с. 51—55.
Соколов В. А. Научные основы геохимических методов поисков нефти и газа.— В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
Строганов В. И. Об особенностях генерации газа по данным о газонасыщенности пластовых вод.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1975, № 7, с. 25—29.
Сухарев Г. М. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1971. 304 с.
Удодов П. А., Онуфриенок И. П., Парилов Ю. С. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. М.: Высшая школа, 1962. 190 с.
Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 287 с.
Шварцева Н. М. Сурьма в подземных водах Кадамджийского месторождения.— Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 5, с. 1220—1222.
Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973, 191 с.
Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 229 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в данной работе представления о формировании состава подземной гидросферы не являются полными и тем более окончательными. По замыслу авторов они должны составить лишь фундамент, на базе которого возможно сближение различных точек зрения и дальнейшая целенаправленная разработка гидрогеохимических проблем.

Состав любой внутриземной воды — результат действия многочисленных факторов и процессов в строго определенных геологических, геохимических и термодинамических условиях. В свою очередь, факторы и процессы действуют (развиваются) не хаотично, а в строго заданном направлении, контролируемом характером и степенью равновесия системы вода — порода — газ — органическое вещество. Постоянная неравновесность этой системы — одна из удивительных закономерностей природы, обусловленная непрерывным круговоротом вещества (воды, химических элементов, атомов) и связанным с ним изменением фазового состояния, механического перераспределения и физико-химического преобразования различных его форм, включая растворенные соединения.

Одним из наиболее важных является взаимодействие воды с горными породами, протекающее часто с участием газов и органического (живого и неживого) вещества. В результате растворения породы происходит изменение химического состава воды, а значит, и химического потенциала системы в целом. Это ведет к изменению характера физико-химического взаимодействия воды с минералами, образованию новых вторичных фаз, изменению характера геохимической среды, избирательному концентрированию новых химических элементов. Это вновь изменяет химический потенциал системы, взаимодействие воды с породой — и так до тех пор, пока система вода — порода не прекратит существование. Если к тому же учесть, что подземные воды любого генезиса поступают в горные породы с тем или иным набором химических элементов, который в количественном и качественном отношении непрерывно меняется, то становится очевидным разнообразие взаимодействий воды с минералами горных пород.

В то же время разнообразие взаимодействий подчиняется строго направленной эволюции системы вода — порода — газ — органическое вещество, которая происходит поэтапно и вызывает различные изменения каждой из составляющих рассматриваемой системы, включая ионное разложение воды. Поскольку, однако, большая часть элементов в конечном итоге заимствуется из горных пород, состав воды представляется функцией степени ее взаимодействия с породами.

Таким образом, проблема формирования химического состава подземных вод должна базироваться на единстве всех природных вод, непрерывном их участии в различных круговоротах, закономерной смене их физического состояния и генетической природы, неравновесности и обменном характере системы вода — порода — газ — органическое вещество, пространственно-временном развитии (геологической истории), масштабах и направленности ее эволюции. Только количественная оценка всех отмеченных явлений (включая процессы разложения и синтеза воды) может привести к окончательному решению проблемы формирования состава подземной гидросферы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автотрофы 45
Адсорбция 78
Анаэробы 45
Ареал аккумуляции 169
Ассоциации элементов
  запрещенные 125, 137
  парагенные 125, 137
Аэробы 45
Бактерии 45, 186
Барьер биогеохимический 133
  восстановительный 135
  гидротермальных систем 137
  геохимический 133
  испарительный 135
  карбонатный 136
  кислородный 135, 142
  кислый 135, 142
  механический 133
  сероводородный 142
  природный 133
  сорбционный 135
  сульфатный 136
  термодинамический 136, 142
  техногенный 133
  физико-химический 135
  щелочный 135, 142
Белки 43
Биосфера (состав) 32
Вещество живое 32, 64
  органическое 40
Взаимодействие воды с минералами (типы) 92, 95
Вода активированная 13
  артезианская 85, 124
  внутриземная 6
  возрожденная 234
  вулканогенная 30, 87
  глубинная 87, 124, 234
  грунтовая 41, 85, 125
  загрязненная 66
  иловая 41, 184
  метаморфогенная 30, 234
  минеральная 39
  морская 188
  напорная 85
  озерная 182
  океаническая 24, 30, 32, 41, 182
  пластовая 41
  поверхностная 41
  подземная 32, 41
  под морями 87
  поровая 41, 50, 188
Вода почвенная 41, 150
  пресная 172
  связанная 16
  смешанная 30
  соленая 24, 30
  термальная 26, 30, 173
  ювенильная 234
Газонасыщенность 36, 39
Газовый фактор 58
Галогенез 77, 137
Гейзеры 30, 222
Гетеротрофы 45
Гидратация отрицательная 12
  положительная 12
Гидролиз 43, 74, 95, 175
Гидрогеохимия 5, 7
  генетическая 7
  историческая 7
  общая 7
  прикладная 7
Гидродинамика физико-химическая 67
Гидросфера подземная 32, 124
Гидротермы азотно-углекислые 222
  азотные 172, 226
  береговые 237
Гидротермы метановые 222
  морские 327
  сероводородно-углекислые 213

субаквальные 243
углекисло-водородные 216
углекислые 176, 218
Гидрохимия 5
Градиент барьера 134
Давление газов парциальное 149
Дисперсия гидравлическая 71
Диффузия (виды) 68
Закон Генри 33
Фика 69
Зональность газов 36
гидрогеохимическая 263
Иловые растворы (тип) 190
Индекс неравновесности 99
Категория связанной воды 17
Кларк концентрации 123
подземных вод 20
рассеяния 123
Классификация элементов
геохимическая 146
гидрогеохимическая 144
Классы водной миграции 121, 123
Комплекс ионно-солевой 75
Комплексные соединения 59, 118, 132
Конвекция (виды) 70
Константа равновесия реакции 118
Контрастность барьера 134
Концентрирование солнечное 181
Коэффициент водной миграции 127
геохимической подвижности 129
интенсивности осаждения 129
растворимости газов 33
Криогенез 161
Криопэги 163
Кристаллизация соли 76, 161, 182
Липиды 43
Литосфера (состав) 32
Массоперенос диффузионный 67
конвективный 67
молекулярно-диффузионный 68
фильтрационный 70
Метаморфизация воды 68, 181, 201
биогенная 153
криогенная 82, 161
обратная 68
прямая 68
Метаморфизм органического
вещества 195
Миграция элементов (водная) 121
интенсивность 121
формы 59, 118, 183
Микробиология геологическая 45
Микрофлора 44
Минералообразование
вторичное (последовательность)
113
гидрогенное 77
Напор термоартезианский 241
Нейтральность воды абсолютная 13
Обмен ионный 78
Обстановка геохимическая 35, 106, 129
бессероводородная 131
восстановительная 131
окислительная 131
сероводородная 131
формирования состава воды 53, 85
Окисляемость перманганатная 41
Осадки атмосферные 41, 148
«Память» структурная 13
Парагенезис элементов 125
отрицательный 125
Парастерезис 125
Параэлементы 125
Потенциал стандартный 129
Потоки рассеяния месторождений
нефтяных 259
рудных 252
соляных 268
Принцип локального равновесия 98
парциального равновесия 98
подвижных компонентов 124
равновесно-неравновесного
состояния 98
торможения реакций 126
Процессы формирования состава
воды 53, 67
вымораживание 82
выщелачивание 74
гравитационное 76
сернокислотное 75
углекислотное 75
гидратация 81
дегидратация 81
испарение подземное 82
окисление 74, 252
осмос 83
радиолиз воды 81
растворение 74, 92
инконгруэнтное 92
конгруэнтное 92
электрохимическое 256
реакция биогеохимическая 80
нейтрализация 93, 97, 103, 106
окислительно-восстановительная 80
Радиус ионный 59
Разложение воды ионное 107, 208
Рассолы концентрированные 25, 202
гипотезы формирования 202
Распад радиоактивный 80
Растворимость газов 33
солей 59, 126
Растворы интрателлурические 230
Самодиффузия 70
Связь водородная 8

Синтез воды ионный 107, 111
Смешение вод 72
Содообразование 157, 193
гипотеза геологическая 157
биогенная 159
физико-химическая 160
механизм формирования 158
Сорбция 78, 135
Состав воды газовый 34, 150, 212, 217, 223
изотопный 39, 242, 267
стадии эволюции 166
химический 21, 24, 25, 27, 28, 30, 41, 50, 102, 148, 151, 152, 163, 165 173, 178, 182, 201, 214, 217, 218, 220, 223, 224, 238, 246, 254, 266
Строение воды 8
Сульфатредукция 46, 80
Температура структурная 12
Углеводы 43
Факторы миграции элементов
внешние 118
внутренние 118
Факторы формирования состава воды 53
биологические 54, 55, 64
геологические 54, 55, 57
геоморфологические 54
гидрогеологические 54
гидродинамические 54
искусственные 54, 55, 65
климатические 54, 56
косвенные 55
прямые 55
соподчиненность 171
структурно-тектонические 54
термодинамические 54
физико-географические 54, 55
физико-химические 54, 55, 59
физические 54, 55, 62
Формула Курилова 23, 25, 26, 27, 163, 173, 178, 196, 201, 214, 217, 218, 220, 223, 224, 235, 238, 254
Цикл воды геохимический 107, 112
вулканогенно-гидротермальный 86, 385
генетический 85
инфильтрационный 85, 148
метаморфогенно-магматический 85
седиментационный 86, 181
формирования состава вод 85
Эманирование 80
Этапы формирования воды
атмогенный 148
биогенный 150
криогенный 161
испарительный 164
литогенный 154
содовый 157
Эффект мембранный 83
осмотический 83
фильтрационный 83

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. (С. Л. Шварцев) 5

1. Физические свойства, строение и термодинамическое состояние воды в земной коре (С. Л. Шварцев) 8

1.1. Строение жидкой воды . . . . . —
1.2. Абсолютная нейтральность и термодинамическая устойчивость свободной воды 13
1.3. Структура и свойства связанной воды 16
Литература 19

2. Особенности состава подземных вод 20

2.1. Химические элементы в подземных водах. Проблема кларков подземной гидросферы (С. Л. Шварцев) . . . . . —
2.2. Газовый состав подземных вод (В. М. Швец) 33
2.3. Изотопы водорода и кислорода природных вод (Е. В. Пиннекер) . . . 39
2.4. Органические вещества подземных вод (В. М. Швец) 40
2.5. Микрофлора в подземных водах и ее химическая роль (В. М. Швец, П. А. Удодов) 44
2.6. Состав поровых (связанных) растворов горных пород (П. А. Удодов) 50
Литература 52

3. Ведущие факторы, процессы и обстановки формирования состава подземных вод (Е. В. Пиннекер) 53

3.1. Факторы формирования состава подземных вод 54
3.2. Процессы, формирующие состав подземных вод 67
3.3. Циклы и природные обстановки формирования состава подземных вод (С. Л. Шварцев, Е. В. Пиннекер) 85
Литература 90

4. Взаимодействие подземных вод с горными породами (С. Л. Шварцев) . . . 92

4.1. Механизм взаимодействия воды с породообразующими минералами —
4.2. Равновесие воды с горными породами 98
4.3. Природа разнообразия геохимической среды в земной коре 105
4.4. Ионное разложение и синтез воды. Геохимический цикл воды в земной коре 107
4.5. Эволюция системы вода — CO_2 — алюмосиликаты во времени . . . 112
Литература 116

5. Водная миграция химических элементов (А. И. Перельман) 118

5.1. Факторы и формы миграции химических элементов в подземных водах —
5.2. Подвижность химических элементов и методы ее определения. Классы водной миграции 121
5.3. Геохимические барьеры 133
5.4. Гидрогеохимическая классификация элементов 144
Литература 147

6. Геохимия и формирование состава подземных вод инфильтрационного цикла (С. Л. Шварцев) 148

6.1. Атмогенный этап формирования . . . . . —
6.2. Биогенный этап формирования 150

6.3. Литогенный этап формирования 154
6.3.1. Формирование содовых вод 157
6.3.2. Криогенная метаморфизация подземных вод (Е. В. Пиннекер) 161
6.4. Испарительный этап формирования 164
6.5. Общие закономерности формирования подземных вод зоны гипергенеза 166
6.6. Формирование состава напорных вод горно-складчатых областей (Е. В. Пиннекер) 172
Литература 179

7. Геохимия и метаморфизация состава вод седиментационного цикла . . . 181

7.1. Особенности состава морских и озерных вод на разных этапах солнечного концентрирования (С. Л. Шварцев) . . . . . —
7.2. Геохимия иловых растворов современных морей и океанов (А. Д. Назаров) 184
7.3. Формирование состава напорных вод в бассейнах с формациями нормальной солености (Е. В. Пиннекер, А. Д. Назаров) 191
7.4. Метаморфизация концентрированных рассолов в бассейнах с галогенными формациями 201
7.4.1. Основные гипотезы формирования состава концентрированных рассолов (Е. В. Пиннекер) 202
7.4.2. Формирование концентрированных рассолов с позиции теории равновесия в системе вода — порода (С. Л. Шварцев) 206
Литература 210

8. Геохимия и формирование состава подземных вод вулканогенно-гидротермального цикла (В. И. Кононов) 212

8.1. Особенности состава основных типов современных гидротерм . . . . —
8.2. Существующие взгляды на генезис гидротермальных растворов . . . 227
8.2.1. Источники воды в гидротермальных системах . . . . . —
8.2.2. Генезис растворенного вещества 230
8.2.3. Возможный состав возрожденных и ювенильных вод 234
8.3. Происхождение «морских» терм 237
8.3.1. Береговые «морские» термы . . . . . —
8.3.2. Субаквальные термальные рассолы 243
Литература 248

9. Гидрогеохимия месторождений полезных ископаемых 251

9.1. Особенности формирования состава вод рудных месторождений (Н. М. Рассказов) 252
9.2. Особенности формирования состава вод нефтяных и газовых месторождений (А. Д. Назаров) 259
9.3. Особенности формирования состава вод соляных месторождений (Н. М. Рассказов) 268
9.4. Основные положения гидрогеохимического метода поисков месторождений полезных ископаемых (Н. М. Рассказов, А. Д. Назаров) . . . 273
Литература 279

Заключение (С. Л. Шварцев) 281

Предметный указатель 282

ОСНОВЫ ГИДРОГЕОЛОГИИ

Гидрогеохимия

Ответственный редактор

Степан Львович Шварцев

Утверждено к печати Институтом земной коры СО АН СССР

Редактор издательства *Н. Г. Рязанова*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *В. В. Растегаев*
Технический редактор *Н. М. Остроумова*
Корректоры *А. А. Надточий, Г. Д. Смоляк*

ИБ № 10880

Сдано в набор 11.03.81. Подписано в печать 3.03.82. МН 05211. Формат 70×108 1/16. Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 25,2. Усл. кр.-отт. 25,2. Уч.-изд. л. 24,5. Тираж 3550 экз. Заказ № 502. Цена 2 р. 80 к.

Издательство «Наука». Сибирское отделение. 630099. Новосибирск 99, ул. Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077. Новосибирск 77, ул. Станиславского, 25.

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КНИГ ПОЧТОЙ ЗАКАЗЫ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ:

480091 **Алма-Ата,** ул. Фурманова, 91/97
370005 **Баку,** ул. Джапаридзе, 13
320005 **Днепропетровск,** проспект Гагарина, 24
734001 **Душанбе,** проспект Ленина, 95
375002 **Ереван,** ул. Туманяна, 31
664033 **Иркутск,** ул. Лермонтова, 289
252030 **Киев,** ул. Ленина, 42
252030 **Киев,** ул. Пирогова, 2
252142 **Киев,** проспект Вернадского, 79
252030 **Киев,** ул. Пирогова, 4
277012 **Кишинев,** проспект Ленина, 148
343900 **Краматорск,** Донецкой обл., ул. Марата, 1
660049 **Красноярск,** проспект Мира, 84
443002 **Куйбышев,** проспект Ленина, 2
192104 **Ленинград,** Литейный проспект, 57
199164 **Ленинград,** Таможенный пер., 2
196034 **Ленинград,** В/О, 9 линия, 16
220012 **Минск,** Ленинский проспект, 72
103009 **Москва,** ул. Горького, 8
117312 **Москва,** ул. Вавилова, 55/7
630076 **Новосибирск,** Красный проспект, 51
630090 **Новосибирск,** Академгородок, Морской проспект, 22
142292 **Пущино,** Московской обл., МР «В» 1
620151 **Свердловск,** ул. Мамина-Сибиряка, 137
700029 **Ташкент,** ул. Ленина, 73
700100 **Ташкент,** ул. Шота Руставели, 43
700177 **Ташкент,** ул. Дружбы народов, 6
634050 **Томск,** наб. реки Ушайки, 18
450059 **Уфа,** ул. Р. Зорге, 10
450025 **Уфа,** ул. Коммунистическая, 49
720001 **Фрунзе,** бульвар Дзержинского, 42
310078 **Харьков,** ул. Чернышевского, 87

3728